

# Étude des propriétés électroniques et de la dynamique des charges dans diverses nanostructures semi-conductrices par la spectroscopie térahertz

par

Défi Junior Jubgang Fandio

Thèse présentée au département de physique  
en vue de l'obtention du grade de docteur ès science (Ph.D.)

FACULTÉ des SCIENCES  
Université de Sherbrooke

Sherbrooke, Québec, Canada, 9 août 2021

Le 9 août 2021

*le jury a accepté la thèse de M. Défi Junior Jubgang Fandio dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Denis Morris  
Directeur de recherche  
Département de physique

Professeur David Sénéchal  
Membre interne  
Département de physique

Professeur David Cooke  
Membre externe  
Université McGill

Professeur Jeffrey Quilliam  
Président rapporteur  
Département de physique

*La crainte de l'ÉTERNEL est le commencement de la science,  
Proverbes 1 :7*

# Sommaire

Cette thèse présente les résultats de l'étude des propriétés électroniques de diverses nanostructures semi-conductrices. Le but principal est de déterminer l'influence du dopage, du désordre et des dimensions des nanostructures sur le transport des charges électroniques en utilisant des techniques de spectroscopie térahertz. Trois types de nanostructures sont étudiés dans cette thèse, notamment, des nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés, des nanofils de silicium ayant différents niveaux de dopage, et enfin des couches polycristallines d'InGaAs.

L'étude des propriétés structurales, optiques et diélectriques dans le domaine du térahertz des nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés est pionnière. Elle met en relief la stabilité de la morphologie et le caractère diélectrique des nanocomposites. La température du dépôt de la couche graphénisée est un paramètre important. La spectroscopie térahertz révèle que l'augmentation de la température de dépôt augmente l'indice de réfraction, diminue la porosité et induit la formation des états de surface aux interfaces Si/graphène. Par ailleurs, des mesures de photoluminescence indiquent que ces états de surface sont en partie responsables de la recombinaison non-radiative des photoporteurs.

L'étude de la dynamique des photoporteurs par la spectroscopie pompe-optique sonde-térahertz montre que les états de surface aux interfaces Si/graphène se comportent comme des pièges de photoporteurs. La capture des photoporteurs s'effectue de 2 à 4 ps après l'excitation des nanocomposites graphénisés et est suivie de la recombinaison des photoporteurs dans les états des pièges pendant typiquement 25 ps. Les temps de capture et de recombinaison observés pour les nanocomposites sont considérablement plus petits que les temps de 74 ps et 730 ps dans la membrane libre de silicium mésoporeux en raison de la forte densité des pièges. Le transport de charges est affecté par une barrière de potentiel qui tend à confiner les photoporteurs dans le volume des nanocristallites de silicium. Cette barrière de potentiel est corrélée à la densité de pièges chargés. La mobilité effective dans les nanocomposites est la même que celle de la membrane libre de silicium mésoporeux malgré l'augmentation de la localisation des porteurs avec la température.



Les travaux portant sur les nanofils de silicium crûs sur substrat de silicium révèlent une contribution très importante des porteurs créés dans le substrat à la dynamique générale ayant des temps de vie de quelques nanosecondes pour des excitations à 400 nm et d'une dizaine de nanosecondes pour des excitations à 800 nm. Le transfert des nanofils sur une membrane d'acétate permet d'observer la dynamique des charges propres aux nanofils. Nos résultats démontrent que pour ces derniers échantillons, le temps de vie des photoporteurs diminue avec le dopage, typiquement de 100 ps dans des nanofils non-dopés, à typiquement 25 ps dans les échantillons dopés à  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . L'étude de l'influence de la fluence laser sur le temps de vie révèle que la chute du temps de vie avec le niveau de dopage résulte principalement d'une augmentation de la densité de pièges de surface avec le niveau du dopage. Toutefois, ces temps de vie relativement grands montrent une amélioration dans la passivation de surface des nanofils de silicium par rapport à ceux étudiés lors de travaux antérieurs.

Des études précédentes montrent que l'implantation en ions Fe à hautes énergies d'une couche d'InGaAs cristalline amorphise la couche et augmente considérablement sa résistivité au-delà de  $1000 \Omega.cm$ . Dans cette thèse, la dynamique des photoporteurs est décrite selon un modèle physique de capture de photoélectrons par des pièges profonds créés durant l'implantation, suivie de leur recombinaison avec des trous en excès dans ces pièges chargés. Le temps de vie des photoporteurs augmente de 0,7 ps à 7 ps tandis que la densité de pièges diminue pour des températures de recuit dans l'intervalle de température allant de  $300^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$ . L'étude de la photoconductivité révèle l'impact de la localisation des charges par les défauts aux interfaces des grains et aussi par la taille de ces derniers. La mobilité effective déduite de l'analyse des courbes de photoconductivité est d'environ  $2750 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ .

D'un point de vue global, les résultats de la présente étude montrent que l'ingénierie des défauts d'interface dans les nanostructures semi-conductrices est d'intérêt tant pour la fabrication de matériaux photoconducteurs ultra-rapides que pour le développement de matériaux optoélectroniques.

# Remerciements

Cette thèse est le fruit de plusieurs années de travail personnel et de la participation de plusieurs personnes. Sans exclure ceux dont les noms ne figurent pas dans les lignes qui suivent, je voudrais exprimer ma sincère gratitude à tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à ce travail de thèse.

Je voudrais remercier particulièrement le Pr Denis Morris, pour m'avoir offert l'opportunité d'effectuer mon doctorat au sein de son équipe de recherche. C'est une grâce du SEIGNEUR JÉSUS d'avoir travaillé à ses côtés. Merci pour sa patience, sa rigueur, ses conseils et son soutien. Son côté humain est une source d'admiration et sa rigueur scientifique un exemple à suivre de tous les étudiants.

Je voudrais également remercier les membres de mon comité de thèse, le Pr Jeffrey Quilliam, et le Pr David Sénéchal pour leurs nombreuses questions, remarques et suggestions pertinentes. Je profite aussi de l'occasion pour remercier le Pr David Cooke pour avoir accepté d'être l'examineur externe de ma thèse.

Je voudrais remercier particulièrement tous les autres membres du laboratoire femtoseconde. Tout d'abord, je voudrais remercier Bouraoui Ilahi. Ton arrivée au sein du labo a été d'un grand bénéfice pour ma productivité. Merci encore pour ces nombreuses heures passées à éditer les différentes versions des articles que je t'envoyais. Merci aussi Bouraoui, pour ton soutien moral et tes nombreux conseils. Un grand merci à Azin Aghdaei, pour les conversations scientifiques que nous avons pu avoir durant ces années de thèse. Ton sens des responsabilités et ta rigueur m'ont fortement motivé. Un merci particulier à Gabriel Laliberté et à Paul-Ludovic Karseni pour votre disponibilité à me dépanner en cas de soucis techniques au laboratoire. Vous avez grandement contribué aux résultats de cette thèse. J'en profite aussi pour remercier les différents étudiants et stagiaires du laboratoire en particulier, Vincent Quenneville-Guay, Olivier Trépanier, Clara Savi et Louis Beaudoin pour leur aide à divers niveaux.

Je tiens aussi à remercier nos collaborateurs du Département de physique, de l'institut quantique et du 3IT, et particulièrement au Pr Abderraouf Boucherif, au

Pr Richard Arès et au Pr Denis Machon pour leur soutien et leurs remarques qui m'ont été fort utiles. Je voudrais aussi remercier le Dr Bassem Salem du laboratoire de technologies de la microélectronique (LTM) à Grenoble pour nous avoir fourni les échantillons de nanofils étudiés dans cette thèse. Je voudrais remercier particulièrement Stéphanie Sauze pour sa disponibilité, ses remarques scientifiques et son implication dans les projets de recherches communs. Je remercie également le groupe graphène du 3IT, et en particulier Alex Pougoué, Thierno Mamoudou, Arthur Dupuy, Roxanna Arvinte et Reza Aziziyan pour leurs conseils et les discussions de groupe très intéressantes. Un grand merci à Moctar Mbodji pour m'avoir aidé dans la conception de certains programmes numériques utilisés dans cette thèse. Je suis aussi très reconnaissant à Maxime Dion et à Hubert Pelletier pour m'avoir initié aux mesures de diffraction des rayons et à l'analyse de ces résultats.

Je tiens à remercier tous mes mentors du Département de physique de l'Université de Buea, au Cameroun. Je voudrais remercier particulièrement le Pr Alain Moïse Dikandé, mon directeur de Master, pour m'avoir initié à la recherche et pour l'esprit d'excellence qu'il représente pour moi.

Du côté personnel, je voudrais tout d'abord remercier Anca et Mihai Nedelscu pour leur accueil à Sherbrooke, leurs conseils et pour les soupers que nous avons pris ensemble. Ma gratitude à l'église Source d'Eau Vive de Sherbrooke pour la démonstration d'amour et de soutien multiforme démontré à mon endroit. Je remercie particulièrement le pasteur Félix Twagirayezu pour son soutien et ses conseils. Je suis aussi très reconnaissant au pasteur Benjamin Mua à Ottawa pour son suivi et pour le bel exemple d'intégrité et de discipline qu'il représente pour moi. Un merci particulier à Éric et Aldrine Ngagoué pour leur attention particulière.

Un merci particulier à tous mes amis, et en particulier à Michel Kayombo, François Aubé et Thierry Nkamicanie pour les beaux moments partagés ensemble. Un grand merci à Léonnel Nana, mon ami de longue date avec qui je ne compte plus les moments agréables et les épreuves partagés.

Je voudrais dire un merci particulier à mes parents, Pierre Fandio et Martine Ndawouo. Merci de m'avoir très tôt inculqué le sens de la patience et de la persévérance et de m'avoir donné le meilleur de vous-même. Je vous suis très reconnaissant. Je remercie aussi ma sœur et mes frères, Sandra, Lorige et Ordys pour leurs prières et pour leurs soutiens. Je profite aussi pour dire un grand merci à toute ma famille étendue pour leurs conseils, prières et soutiens diversifiés.

Je voudrais témoigner ma gratitude à mon épouse Christelle. Merci chérie pour ton soutien et pour ta grande patience à supporter la distance, et d'être là pour dessiner un sourire sur mon visage. Tu es pour beaucoup dans l'achèvement de ce travail.

Enfin et plus important, je voudrais exprimer toute ma gratitude au SEIGNEUR JÉSUS-CHRIST sans qui je ne pouvais certainement pas avoir accompli tout ce travail. Tes principes, tes conseils et ton réconfort m'ont permis d'y arriver.

# Table des matières

<b>Sommaire</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Théorie</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction à la radiation THz . . . . .	5
1.2 Génération et détection d’impulsions THz . . . . .	7
1.2.1 Émetteurs THz . . . . .	7
1.2.2 Détecteurs THz . . . . .	12
1.3 Interaction des impulsions THz avec la matière . . . . .	16
1.3.1 Propagation électromagnétique dans un semi-conducteur . . . . .	16
1.3.2 Modèles de transport de charges dans les semi-conducteurs . . . . .	19
1.4 Conclusion du chapitre . . . . .	29
<b>2 Méthodes expérimentales</b>	<b>30</b>
2.1 Introduction . . . . .	30
2.2 Spectroscopie THz dans le domaine temporel . . . . .	31
2.2.1 Principe de spectroscopie d’absorption THz dans le domaine temporel . . . . .	31
2.2.2 Montage expérimental . . . . .	33
2.3 Spectroscopie pompe-optique sonde-THz (POST) résolue dans le temps . . . . .	36
2.3.1 Principe de la spectroscopie POST . . . . .	36
2.3.2 Extraction de la photoconductivité . . . . .	39
2.3.3 Montage expérimental . . . . .	39
2.4 Validation des différents modèles utilisés . . . . .	41
2.4.1 Validation des modèles d’extraction pour l’indice de réfraction complexe . . . . .	41
2.4.2 Validation du modèle d’extraction de la conductivité . . . . .	44
2.4.3 Validation du modèle de photoconductivité . . . . .	45
2.5 Conclusion . . . . .	47
<b>3 Propriétés structurales, optiques et térahertz des nanocomposites de sili-</b>	

<b>cium mésoporeux graphénisés</b>	<b>48</b>
3.1 Avant-propos . . . . .	48
3.2 Introduction . . . . .	53
3.3 Samples preparation and characterization . . . . .	55
3.4 Results and discussions . . . . .	57
3.4.1 Structural characterization . . . . .	57
3.4.2 THz dielectric properties . . . . .	59
3.4.3 Photoluminescence . . . . .	64
3.5 Conclusions . . . . .	67
3.6 Conflicts of interest . . . . .	68
3.7 Acknowledgements . . . . .	68
3.8 Supporting Information . . . . .	69
<b>4 Photoconductivité et dynamique des photoporteurs dans les nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés</b>	<b>71</b>
4.1 Avant-propos . . . . .	71
4.2 Introduction . . . . .	76
4.3 Experiments . . . . .	79
4.4 Results and discussion . . . . .	81
4.4.1 Sample morphology . . . . .	81
4.4.2 Time-resolved photoconductivity . . . . .	81
4.4.3 Modeling the capture/recombination dynamics in GPSi-nCs . . . . .	86
4.4.4 Frequency-dependent photoconductivity . . . . .	88
4.5 Conclusions . . . . .	92
4.6 Acknowledgements . . . . .	93
<b>5 Influence du niveau de dopage sur les propriétés de transport électroniques des nanofils de silicium</b>	<b>94</b>
5.1 Synthèse des échantillons . . . . .	94
5.2 Spectroscopie THz résolue dans le temps . . . . .	97
5.2.1 Effet du substrat sur la dynamique des photoporteurs . . . . .	97
5.2.2 Effets du dopage sur la dynamique des photoporteurs . . . . .	100
5.2.3 Effet de la fluence laser . . . . .	103
5.3 Photoconductivité résolue en fréquence . . . . .	105
5.4 Résumé du chapitre . . . . .	106
<b>6 Dynamique de ultra-rapide des photoporteurs dans des couches polycristallines d'InGaAs photoconductrices</b>	<b>107</b>
6.1 Avant-propos . . . . .	107
6.2 Introduction . . . . .	114
6.3 Experiments . . . . .	115
6.4 Results and discussion . . . . .	117
6.4.1 X-ray diffraction . . . . .	117

6.4.2	Photocarrier capture/recombination dynamics . . . . .	118
6.4.3	Photocarriers transport dynamics . . . . .	123
6.5	Conclusions . . . . .	128
6.6	Acknowledgements . . . . .	129
6.7	Supporting Information . . . . .	130
6.8	Evaluation of injected photocarrier and trap densities . . . . .	132
6.8.1	Injected photocarrier density . . . . .	132
6.8.2	Spatial defects distribution and traps' density estimation . . .	132
6.9	Optical transmission measurements . . . . .	133
<b>Conclusion</b>		<b>135</b>
<b>A Matériel supplémentaire</b>		<b>138</b>
A.1	Procédure de détermination de l'indice de réfraction complexe et de la photoconductivité résolue en fréquence . . . . .	138
A.1.1	Détermination de l'indice de réfraction complexe . . . . .	138
A.1.2	Détermination de la photoconductivité complexe . . . . .	140
A.2	Algorithme d'annulation des franges d'interférences Fabry-Pérot . .	141
<b>B Fonction de réponse du montage experimental</b>		<b>144</b>
<b>C Contribution à l'étude de transitions de phase dans une couche mésoporeuse de TiO<sub>2</sub> anatase</b>		<b>147</b>
C.1	Mise en contexte . . . . .	147
C.2	Détermination de la porosité . . . . .	148
<b>Bibliographie</b>		<b>150</b>

# Liste des figures

1	Images THz pour trois zones de brûlure sur des échantillons de fibre de verre : (a) 440°C pendant 4 minutes, (b) 430°C pendant 6 minutes, et (c) 425°C pendant 20 minutes. Figure tirée de [1]. . . . .	2
1.1	Spectre électromagnétique. La gamme des fréquences THz se trouve entre les fréquences micro-ondes et les fréquences optiques. Figure tirée de [2]. . . . .	6
1.2	Schéma d'une antenne photoconductrice émettant des impulsions THz. . . . .	9
1.3	Génération d'une impulsion THz par redressement optique dans un cristal électro-optique. . . . .	12
1.4	Principe de détection d'impulsion THz par un matériau photoconducteur ultra-rapide. . . . .	13
1.5	Principe pour l'échantillonnage pour la détection d'une impulsion THz. . . . .	14
1.6	Détection d'impulsions THz par échantillonnage électro-optique. . . . .	15
1.7	Modèle de conductivité Drude-Lorentz dans un milieu homogène non-polarisé. . . . .	21
1.8	Conductivité Drude-Plasmon dans un milieu homogène. La fréquence plasma est fixée à $\omega_0/2\pi = 4$ THz. . . . .	22
1.9	Conductivité Drude-Smith dans un milieu avec désordre pour des valeurs de $c = -0,3, -0,7$ et $-0,9$ . . . . .	25
1.10	Gradient de densité induit par un champ électrique $\vec{E}$ dans une nanostructure faiblement confinée. $N$ est la densité des porteurs, $N_0$ est la valeur moyenne de la densité, $y$ la distance dans la direction du champ $\vec{E}$ et $L$ la taille caractéristique de la nanostructure. . . . .	26
1.11	Transport de Drude-Smith prenant en compte le courant rétrodiffusif. Les courbes de conductivité sont tracées pour différentes dimensions des domaines $L = v_{th}\tau$ , $L = 2v_{th}\tau$ et $L = 5v_{th}\tau$ . La vitesse thermique est fixée à $v_{th} = 2 \times 10^5$ m/s et le temps de relaxation $\tau = 30$ fs et $c = -0,9$ . . . . .	27



2.1	Principe de spectroscopie d'absorption THz dans le domaine temporel. La détection des impulsions THz $E_{\text{ref}}(t)$ et de $E_s(t)$ permet d'obtenir la fonction de transfert $T(\omega)$ qui dépend de l'indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ . L'utilisation du modèle approprié de $T(\omega)$ permet d'extraire $n(\omega)$ et $k(\omega)$ . . . . .	33
2.2	Schéma du montage expérimental de spectroscopie d'absorption THz dans le domaine temporel. Dans la figure $M$ —miroir, $PW$ —prisme de Wollaston, Antenne $PC$ —Antenne photoconductrice. . . . .	34
2.3	Trace temporelle d'une impulsion THz et l'amplitude de la transformée de Fourier correspondante émise d'une antenne photoconductrice de GaAs. . . . .	35
2.4	(a) Principe de la spectroscopie pompe-optique sonde-THz. $E_{ap}(E_{sp})$ représentent l'impulsion THz transmise à travers de l'échantillon avec (sans) la pompe. (b) Dynamique des photoporteurs suite à une pompe optique au-delà du gap : (2) refroidissement des électrons chaud, (3) capture des photoporteurs par des pièges et des défauts, (4) recombinaison bande-à-bande, (5) recombinaison Auger. . . . .	38
2.5	Montage expérimental des mesures POST. Le signal $\Delta T(t)/T$ est obtenu en hachant la pompe. Les impulsions THz transmises à travers l'échantillon avec et sans pompe sont mesurés en hachant le faisceau d'excitation. . . . .	40
2.6	Indice de réfraction réel et coefficient d'absorption pour : une série de substrats de GaAs et de Si. Les courbes en (a) et (b) montrent respectivement l'influence de l'implantation et du recuit post-implantation sur l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du GaAs. Les courbes en (c) et (d) montrent l'effet de la résistivité sur les mêmes propriétés diélectriques dans le Si. . . . .	42
2.7	Profil spectral de (a) l'indice de réfraction, (b) le coefficient d'absorption et, (c) la fonction de transfert. Le traitement du signal correspond au filtre numérique des franges d'interférence de Fabry-Pérot dans un échantillon optiquement fin. . . . .	43
2.8	Conductivité complexe d'un substrat de GaAs dopé n de 20 $\mu\text{m}$ d'épaisseur. Les lignes pleines représentent les courbes d'ajustement des courbes expérimentales selon le modèle de Drude, voir l'équation 1.28. . . . .	45
2.9	Photoconductivité dans une couche cristalline d'InGaAs. . . . .	46
3.1	Structure de bande du silicium. Figure tirée de [3] . . . . .	49
3.2	Schematic of sample preparation process : (a) p-doped bulk silicon, (b) mesoporous silicon on bulk silicon after electrochemical etching, (c) free-standing mesoporous silicon membrane detached from mother substrate, (d) graphene-mesoporous silicon nanocomposites. . .	56

3.3	Scanning electron microscopy (SEM) cross section images : (a) mPSi membrane, (b) Thermally annealed mPSi at 750 °C (TA750), (c) GPSi-nC formed at 750 °C (C750), (d) GPSi-nCs formed at 850 °C (C850). . . . .	58
3.4	Raman spectra of GPSi-nCs presents D and G bands characteristic of graphene. Spectra are vertically shifted for clarity. The inset in the figure illustrates the Si band for mPSi, TA750 and C750 samples. . . .	59
3.5	Amplitude (a) and phase (b) of the complex transfer function. The solid lines correspond to the best fits to the data using eqs (3.1) and (3.2). . . . .	61
3.6	(a) Refractive index of samples increasing with graphene deposition temperature. (b) Evolution of the samples absorption coefficient with frequency. The low mPSi absorption coefficient ( $< 10 \text{ cm}^{-1}$ ) within 0.3 - 3 THz range is consistent with literature [4]. The absorption level increases with graphene deposition temperature. . . . .	62
3.7	PL spectra of mPSi and GPSi-nCs excited at 532 nm. Luminescence bands on the high energy side of the mPSi emission band emerge from carbonization. . . . .	65
3.8	PL spectra of three different samples : a) a mPSi film, a thermally annealed mPSi film (TA750), and a GPSi-nCs film produced at 750 °C (C750). For the C750 sample, the designated $P_1$ , $P_2$ , $P_3$ and $P_4$ emission bands are common for each of our graphene-coated film . .	66
3.9	(a) Temperature dependence of the photoluminescence signal from the $P_1$ and $P_2$ bands, observed at high energy in the spectra of the C750 sample. (b) Arrhenius plots of these two bands fitted using eq. 3.7. . . . .	70
4.1	Scanning electron microscopy (SEM) images : (a) in-plane, and (b) cross sectional views of the GPSi-nC prepared at 750°C (C750). . . .	80
4.2	OTTP measurements obtained for the free-standing mPSi and GPSi-nC samples. The value of the pump laser fluence is indicated in each graph, where $F_0 = 3.4 \pm 0.9 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Solid lines correspond to fits using eq. 6.5 . . . . .	82
4.3	OTTP measurements obtained for mPSi at three different laser fluence, where $F_0 = 3.4 \pm 0.9 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . The solid lines represent the best fitting curves using eq. 6.5 . . . . .	83
4.4	OTTP measurements obtained for : (a) C750, (b) C800 and (c) C850 samples, for different laser fluence, where $F_0 = 3.4 \pm 0.9 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . The solid lines correspond to the best fitting curves using the biexponential decay function eq. 6.5. The dotted lines represent the best fitting curves using the rate equations 6.6-6.8. . . . .	85

4.5	Schematic of capture/recombination dynamics of GPSi-nCs as formulated using the system of rate equations 6.6-6.8. . . . .	87
4.6	(a) Normalized $\Delta T(t)/T$ for mPSi. The inset depicts a schematic of the TRTS experiment. (b) Temporal shape of THz pulses and their corresponding Fourier amplitudes in the inset. . . . .	89
4.7	Frequency-dependent photoconductivity $\Delta\sigma(\omega)$ curves for the mPSi and GPSi-nC samples. The blue (orange) curves represent the real (imaginary) part of the photoconductivity. For each sample, all $\Delta\sigma(\omega)$ curves at three pump-probe delays were simultaneously fitted using the modified Drude-Smith model ( eq. 6.9) with the photocarrier density decreasing as $N=N_0 \exp(-t/\tau_{rec})$ . . . . .	91
5.1	Schéma de croissance de nanofils de silicium. Figure tirée de [5] . . .	95
5.2	(a)-(b) Image MEB de nanofils de silicium non-dopés crus sur silicium. Le diamètre moyen des nanofils est de 70 nm. Les images obtenues par microscopie optique des nanofils transférés sur acetate : (c) pour les nanofils non-dopés, (d) pour les nanofils dopés à $1,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ . . . . .	96
5.3	Courbes de $\Delta T/T$ de nanofils non-dopés et de nanofils dopés à $1,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (SiP40) : (a) cru sur substrat de silicium, (b) aposé sur un substrat d'acetate. . . . .	98
5.4	Courbes de $\Delta T/T$ dans échantillons de nanofils tels que crus sur substrat de silicium, obtenues pour une pompe à 400 nm. Toutes les mesures sont faites à la fluence laser de $290 \pm 70 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ par pulse. . .	101
5.5	Courbes de $\Delta T/T$ de nanofils transférés sur substrat d'acetate et pompés à 800 nm. Toutes les mesures sont faite à la fluence laser de $3,6 \pm 0,9 \text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ par pulse. . . . .	102
5.6	(a)-(c) : Courbes de $\Delta T/T$ de nanofils de silicium à différentes fluences laser. Le temps de vie des photoporteurs augmente avec le fluence laser. $F_0 \sim 3,6 \text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ . (d) Évolution du maximum du signal $\Delta T/T$ avec la fluence laser. . . . .	104
6.1	Structure de bande de l'InGaAs. Figure tirée de [6]. . . . .	108
6.2	Simulation de Monte Carlo de l'implantation de la couche d' $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$ implantée en ions Fe à multi-énergie (0,35, 0,65, 1,8, 2,08, 3,54) MeV. Simulations réalisées à partir du logiciel <i>stopping and range of ions in matter</i> (SRIM) [7]. . . . .	109
6.3	(a) GIXRD pattern of thermally annealed Fe-implanted films. (b) Modified W-H plots obtained from eq. 6.4. The average domain sizes $d$ and intrinsic strain $\epsilon$ can be obtained from the linear fitting intercepts and slopes, respectively. . . . .	119

6.4	OTTP measurements obtained at different laser fluences. For the (a) as-grown sample, the data curves were fitted individually using 6.5. For the (b) R300, (c) R400, (d) R500, (e) R600 and (f) R700 samples, global fits were made using the set of rate equations 6.6-6.8. The reference laser fluence is set to $F_0 = 10 \pm 3 \mu\text{J.cm}^{-2}$ per pulse. . . . .	120
6.5	Schema of the capture/recombination dynamics in Fe-implanted InGaAs films. The dynamics is formulated by the system of rate equations 6.6-6.8. . . . .	121
6.6	(a) THz waveforms transmitted through the as-grown sample with and without the optical pump and their corresponding Fourier amplitude in the inset. (b) Corresponding $\Delta\sigma(\omega)$ obtained for the as-grown sample at a pump-probe delay of 400ps. The $\Delta\sigma(\omega) = \Delta\sigma_1 + i\Delta\sigma_2$ data curves were fitted using the classical Drude form of eq. 6.9 where $c=0$ . . . . .	125
6.7	Frequency-dependent photoconductivity curves obtained at three pump-probe delays for : (a)-(c) R300, (d)-(f) R400, (g)-(i) R500, (j)-(l) R600 and (m)-(o) R700 samples, respectively. The solid lines represent the global fits of the $\Delta\sigma(\omega, t)$ data curves using eq. 6.9 with $N = N_{ini}\exp(-\Delta t/\tau_{decay})$ . In these graphs, $T_{max}$ is the pump-probe delay corresponding to the maximum of the $\Delta T/T$ signal. . . . .	126
6.8	Evolution of the average grain size with annealing temperature determined from the fits of the frequency-dependent data curves using the MDS model eq. 6.9. These grain size values are compared to those extracted from the modified W-H plots of Fig. 6.3(b) . . . . .	127
6.9	The XRD diffraction pattern as-grown and as-implanted InGaAs/InP indicating (002) and (004) InP substrate reflection planes. . . . .	130
6.10	XRD diffraction patterns of the as-grown sample (top) and the R300 and R500 samples show weak additional peaks identified as reflection from the (111), (220) and (311) InGaAs film planes. . . . .	131
6.11	SRIM simulations of the multiple energies (0.35, 0.65, 1.8, 2.08 and 3.54 MeV) Fe-implantation of the InGaAs films. . . . .	133
6.12	Optical transmission spectra of the as-grown, R300 and R700 samples. . . . .	134
A.1	Spectre de la phase expérimentale $\phi$ et de la phase $\phi_{nouv}$ ajustée obtenue selon l'équation A.3. . . . .	140
A.2	Spectre avec et sans correction numérique de : (a) Amplitude de $T(\omega)$ , (b) phase de $T(\omega)$ , (c) Indice de réfraction et (d) coefficient d'absorption d'un film d'acétate optiquement fin. . . . .	142
B.1	(a) Profil temporel du champ THz émis $E_{THz}(t)$ , du champ THz détecté $S(t)$ et fonction de réponse $f(t)$ du montage expérimental. . . . .	145
B.2	Amplitude et phase des différents signaux $E_{THz}(\nu)$ , $S(\nu)$ et $f(\nu)$ . Les courbes sont normalisées par rapport à la valeur crête de $f(t)$ . . . . .	146

- C.1 Image de Microscopie électronique à transmission de couche mésoporeuse de  $\text{TiO}_2$  avec (a) un petit grossissement, (b) un grand grossissement. Figure tirée de [8] . . . . . 148
- C.2 En haut : Impulsion THz de référence et impulsion transmise au travers de l'échantillon de  $\text{TiO}_2$  de 2 mm d'épaisseur. En bas : pression appliquée en fonction de la position centrale des pics Brillouin et de la porosité. Les cercles pleins représente des points niveau de pression et les cercles vides, les niveaux de décompression. Figures tirées de [8]. 149

# Liste des tableaux

3.1	Impact of graphene deposition temperature on refractive index and porosity as determined by Bruggeman model . . . . .	64
4.1	Parameters obtained from the fits of the $\Delta T(t)/T$ curves in Fig. 4.3 and 4.4 using eq. 6.5. The maximum laser fluence is evaluated to $F_0 = 3.6 \pm 0.9 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . . . . .	84
6.1	Parameters obtained from the global fits of the $\Delta T(t)/T$ curves in Fig. 6.4 using eq. 6.6-6.8. The value of $\tau_{rec}$ were fixed to 5 ps, 5 ps, 25 ps, 500 ps and 1 ns for the ion-implanted films annealed at 300°C, 400°C, 500°C, 600°C and 700°C, respectively. . . . .	122

# Introduction

La radiation térahertz (THz) correspond aux ondes électromagnétiques oscillants aux fréquences allant de  $0,1 \times 10^{12}$  à  $30 \times 10^{12}$  Hz. Ce régime se situe entre les fréquences des micro-ondes et les fréquences optiques et les énergies correspondantes des photons dans cette gamme vont de 0,4 à 124 meV. Les rayons THz sont très utiles dans divers secteurs, notamment dans l'industrie pharmaceutique, dans l'imagerie biomédicale, dans la sécurité ou encore dans le secteur de l'aérospatial [9, 10]. Pour l'imagerie biomédicale, la radiation THz offre l'avantage d'être non-ionisante. La faible énergie des photons THz est bien moins dangereuse pour les tissus humains que les hautes énergies des rayons X. La plupart des plastiques et des céramiques sont transparents à la radiation THz, contrairement aux métaux et aux molécules polaires comme l'eau. Par ailleurs, certaines molécules biologiques et chimiques possèdent des signatures spectrales (modes de vibration et de rotation des molécules) uniques dans la gamme du THz. Ces propriétés sont utilisées judicieusement dans le domaine de la sécurité avec la détection d'armes et de stupéfiants ainsi que dans le contrôle de qualité de divers matériaux composites. La figure 1 présente des images THz des zones de brûlure sur des échantillons de fibre de verre. Le coefficient d'absorption augmente dans les zones brûlées et induit l'atténuation des impulsions THz transmises. L'imagerie THz permet ainsi le contrôle de qualité de la surface de la fibre de verre. Les rayons THz peuvent aussi être utilisés en métrologie dans la mesure de l'humidité dans l'atmosphère et dans des tissus organiques. Bien que sa propagation soit limitée dans l'atmosphère, la radiation THz s'avère aussi très utile dans la télécommunication à courte distance [9].

Jusqu'aux années 1990, l'utilisation des rayons THz était limitée à quelques sources de radiation THz incohérentes notamment, le rayonnement du corps noir, aux oscillateurs à ondes inversées ou aux photo-mixeurs. Ces radiations sont dites incohérentes

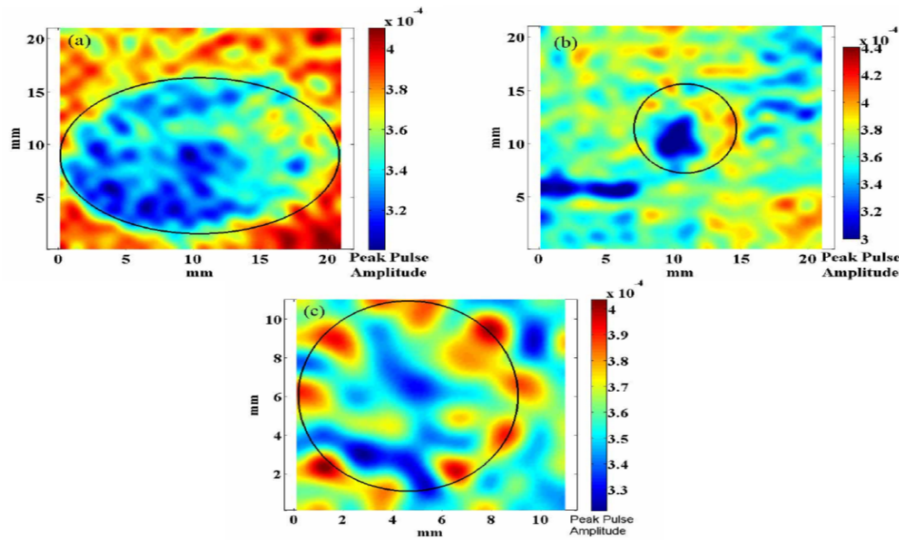


FIGURE 1 – Images THz pour trois zones de brûlure sur des échantillons de fibre de verre : (a) 440°C pendant 4 minutes, (b) 430°C pendant 6 minutes, et (c) 425°C pendant 20 minutes. Figure tirée de [1].

car elles ne conservent aucune information sur la phase de l'onde durant sa propagation. Le développement des premières sources et détecteurs d'impulsions THz cohérentes dans les années 1990 a ouvert la voie à l'émergence des méthodes expérimentales de spectroscopie THz [11]. Dès lors, les travaux menés dans ce sens ont donné lieu à la fabrication de sources d'impulsions THz large bande couvrant toute la gamme du THz.

Les techniques de spectroscopie THz dont les plus populaires sont la spectroscopie THz dans le domaine temporel et la spectroscopie pompe-optique sonde-THz reposent sur le caractère cohérent des impulsions THz pour l'étude des propriétés diélectriques et de conduction de divers semi-conducteurs. Ces techniques ont l'avantage d'être sans contact et non-invasives, ce qui permet de conserver les échantillons étudiés après les mesures. Ces avantages s'avèrent très utiles dans le développement de nouveaux matériaux semi-conducteurs qui sont au centre des secteurs de l'électronique, de l'optoélectronique et de la photonique. L'exigence de fabriquer des dispositifs de plus en plus performants et la loi de Moore conduisent les chercheurs à réduire les dimensions des matériaux semi-conducteurs à l'échelle nanométrique dans pour bénéficier des avantages qu'offrent ces nanostructures sur le contrôle de l'énergie électrique.



La littérature fait état de plusieurs études par spectroscopie THz de nanostructures semi-conductrices ou de matériaux composites à base de semi-conducteurs. Notons par exemple, l'étude du transport et de la dynamique des photoporteurs dans des nanofils (Si, Ge, InP, GaN, etc.) [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20], dans des boîtes quantiques (InAs/GaAs, PbSe, etc.) couplées [21, 22, 23, 24], dans des structures comportant des inclusions semiconductrices dans une matrice isolante [20, 25, 26, 27], dans des matériaux poreux [28, 29], etc. De ces études, plusieurs modèles de transport électronique ont été développés pour décrire la physique observée dans ces nanostructures. Ces modèles considèrent le transport de charge classique [30], avec désordre [31, 32], purement quantique [20, 30] ou un mélange de plusieurs types [4, 20, 33, 34]. Par ailleurs, la spectroscopie pompe-optique sonde-THz permet aussi d'étudier les mécanismes de capture et de recombinaison dans ces nanostructures, en particulier les mécanismes de recombinaison non-radiatifs (capture par des pièges, recombinaison Auger) et des mécanismes de recombinaison bande-à-bande radiatifs [12, 16, 18, 21, 24, 28, 35].

Cette thèse vise à mieux comprendre la dynamique de capture et de recombinaison des photoporteurs et le transport de charges dans diverses nanostructures semi-conductrices et à établir une meilleure correspondance entre des propriétés telles que la mobilité et le temps de vie des photoporteurs et les propriétés structurales de ces matériaux. L'atteinte de cet objectif pourra d'une part guider le choix des modèles à utiliser en fonction du type de structures étudiées, et d'autre part orienter les stratégies d'ingénierie des matériaux visant la conception de dispositifs optoélectroniques novateurs. Les techniques de spectroscopie THz constituent la méthode principale d'investigation de ces mécanismes et propriétés. Trois grandes familles de nanostructures sont étudiées, notamment des nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés, des nanofils de silicium et des couche d'InGaAs implantées en ions Fe et recuites.

Le chapitre 1 de cette thèse rappelle les concepts théoriques importants liés aux méthodes de génération, de détection et de propagation de radiations THz. Les différents modèles de transport de charges dans les nanostructures semi-conductrices complexes sont également présentés.

Le chapitre 2 présente les techniques expérimentales de spectroscopie THz dans le domaine temporel et de spectroscopie pompe-optique sonde-THz utilisées dans cette thèse. Les modèles d'extraction des paramètres physiques (indice de réfraction,

coefficient d'absorption, densité de porteurs, mobilité, etc.) sont validés grâce à l'analyse de systèmes simples et connues. La validation de ces modèles d'extraction facilitera l'étude de nanostructures beaucoup plus complexes.

Les résultats principaux de cette thèse sont présentés aux chapitres 3 à 6. Les chapitres 3 et 4 couvrent les résultats publiés de nos études sur les propriétés structurales et diélectriques ainsi que sur la dynamique des photoporteurs et le transport dans les nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés. Le chapitre 5 présente les résultats de notre investigation sur l'influence des conditions de croissance (dopage et substrat) sur la dynamique et le transport des photoporteurs dans les nanofils de silicium. Le chapitre 6 illustre les résultats publiés de l'étude de la dynamique ultra-rapide des photoporteurs dans des couches d'InGaAs polycristallines et photoconductrices.

En annexe, la procédure de détermination de l'indice de réfraction et de la photoconductivité est présentée en considérant les différents cas abordés dans cette thèse. La fonction de réponse du montage expérimental et son influence sur les impulsions THz détectées sont présentés et discutés. Une description de notre contribution à une étude publiée portant sur les transitions de phase dans une couche mésoporeuse de  $\text{TiO}_2$  anatase est également faite.

En général, les résultats de notre étude des différentes nanostructures citées plus hauts sont intéressants tant pour le développement de matériaux photoconducteurs ultra-rapides que pour la fabrication de dispositifs à grande mobilité électronique.

## Chapitre 1

# Théorie

Ce chapitre illustre les concepts physiques liés à l'émission, à la détection et à la propagation de la radiation THz pulsée dans un milieu. Après une introduction aux caractéristiques uniques du rayonnement THz, les différents dispositifs émetteurs et détecteurs d'impulsions seront présentés. Par la suite, la théorie de la propagation électromagnétique dans la matière sera développée avec une emphase sur les différents modèles de transport de charges induites en mouvement par un champ THz dans les structures avec désordre.

### 1.1 Introduction à la radiation THz

Les ondes électromagnétiques sont un outil de choix pour étudier la nature. Elles permettent de sonder les propriétés de la matière de l'infiniment petit à l'infiniment grand grâce aux interactions lumière-matière à des longueurs d'ondes caractéristiques des dimensions des structures étudiées. Les ondes THz sont des rayonnements de longueurs d'onde typiques 10-3000  $\mu\text{m}$ . Elles correspondent à la gamme de  $0,1 \times 10^{12}$  -  $30 \times 10^{12}$  Hz. La durée d'une oscillation à 1 THz est de 1 ps, sa longueur d'onde est de 300  $\mu\text{m}$ , l'énergie est de 4,1 meV et la température correspondante de 48 K.

La figure 1.1 illustre une image du spectre électromagnétique. La gamme du THz se trouve entre les fréquences micro-ondes et les fréquences optiques. Les sources

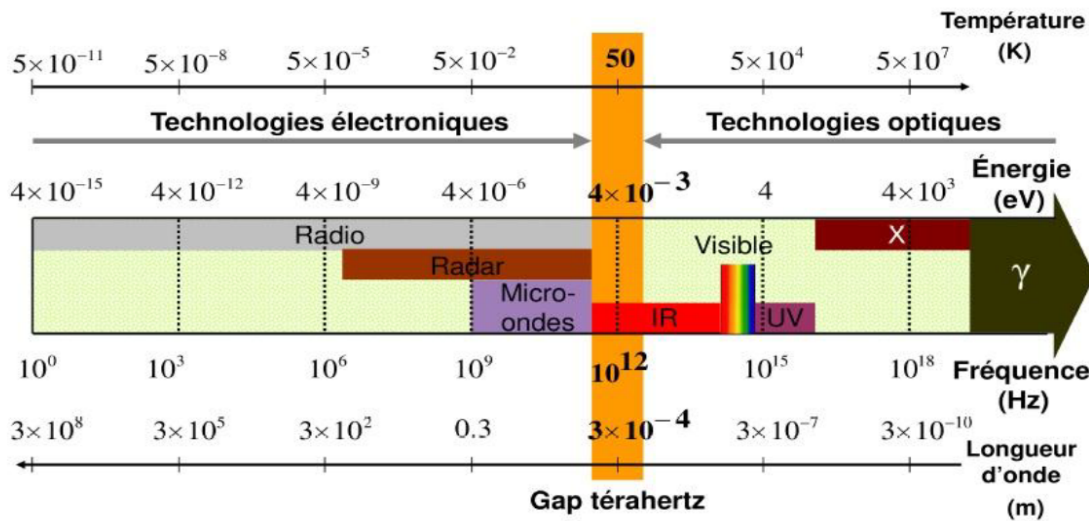


FIGURE 1.1 – Spectre électromagnétique. La gamme des fréquences THz se trouve entre les fréquences micro-ondes et les fréquences optiques. Figure tirée de [2].

électroniques peuvent facilement générer des rayonnements micro-ondes tandis que divers types de source laser peuvent générer des rayonnements optiques pouvant aller de l'ultra-violet à l'infrarouge moyen. La gamme du THz a longtemps été inaccessible à cause de la difficulté à fabriquer des dispositifs d'émission et de détection de rayonnement THz [34]. Toutefois, l'avènement des lasers a initié la fabrication des premières antennes émettrices et détectrices dans les années 1970 [9]. Plusieurs raisons justifient l'intérêt accru de la communauté scientifique pour le développement des technologies THz. D'une part, les rayons THz sont transparents à la plupart des matériaux diélectriques (papier, bois, plastique). Cette caractéristique constitue un moyen idéal dans la détection d'objets illicites en sécurité ou encore dans l'analyse non-destructive de la qualité des équipements. D'autre part, contrairement aux rayons-X, les photons THz sont non-ionisants. Ils n'endommagent pas les échantillons étudiés. Par ailleurs, la haute sensibilité des rayons THz aux molécules polaires telles que l'eau limite leur pénétration dans le tissu humain. De plus, plusieurs molécules biologiques et chimiques à l'exemple de l'ADN, l'ARN, certaines drogues et certains médicaments ont une empreinte distincte aux fréquences THz [2, 34, 36]. L'inspection de ces molécules combinées aux technologies d'imagerie permet de dresser le profil et la composition complète d'un échantillon [9]. En outre, la génération et la détection des rayonnements THz cohérents permettent de sonder

l'absorption et la dispersion dans plusieurs semi-conducteurs via les techniques de spectroscopie THz dans le domaine temporel. D'une manière générale, le développement de la technologie THz s'oriente vers les dispositifs de détection et d'imagerie THz en temps réel, le développement des caméras et des spectromètres THz compacts, le dépistage du cancer de la peau et l'analyse in vivo dans le domaine biomédical [9].

Il existe plusieurs sources de rayonnement THz continu parmi lesquelles les antennes photoconductrices avec mélange de fréquences, les diodes Gunn, et les sources laser à cascade quantique [34]. Toutefois, dans le cadre de cette thèse, nous nous limiterons au rayonnement THz cohérent utilisé dans les techniques de spectroscopie THz dans le domaine temporel. Le focus sera donc fait sur les mécanismes d'émission et de détection, et de la propagation d'impulsions THz dans la matière.

## 1.2 Génération et détection d'impulsions THz

L'émission et la détection d'impulsions THz sont principalement basées sur l'utilisation d'un laser femtoseconde et d'un matériau émetteur ou détecteur. Plusieurs phénomènes physiques peuvent être induits suite à l'excitation laser notamment :

- Le rayonnement dipolaire lié à l'accélération de photoporteurs en présence d'un champ électrique dans les matériaux photoconducteurs ultrarapides.
- L'effet photo-Dember qui est la polarisation induite par une asymétrie dans la distribution de deux types de charges en mouvement.
- Les effets d'optique non-linéaire tel que le redressement optique, le mélange à deux ou à trois d'ondes et l'effet Pockels.
- Les effets spintroniques dans hétérostructures ferromagnétique/métal normal ayant un fort couplage spin-orbite.

L'application de ces phénomènes dans les dispositifs d'émission et de détection THz sera présentée dans cette section. La section 1.2.1 présente les émetteurs tandis que la section 1.2.2 traite des détecteurs d'impulsions THz.

### 1.2.1 Émetteurs THz

## Émission par des antennes photoconductrices

Les antennes photoconductrices sont l'une de premières catégories d'émetteurs de rayonnement THz pulsé. Leur principe de fonctionnement repose sur la variation dans le temps du photocourant crée lorsqu'une impulsion femtoseconde illumine un substrat photoconducteur soumis à un champ électrique statique. La figure 1.11 illustre le schéma et le fonctionnement d'une antenne photoconductrice. Le champ statique crée par le biais de la tension appliquée entre les électrodes métalliques est orienté principalement dans le plan du substrat photoconducteur. L'illumination du substrat par l'impulsion femtoseconde génère des photoporteurs qui sont accélérés entre les deux électrodes par le champ statique et produit un courant transitoire dont la variation dans le temps dépend du temps de vie des photoporteurs. C'est le photocourant transitoire qui produit une impulsion térahertz dans la direction transverse à celle du photocourant. Les substrats photoconducteurs utilisés sont le plus souvent des semi-conducteurs. Le choix du substrat photoconducteur dépend de ses propriétés électroniques et de la longueur d'onde de la pompe laser. Par exemple, le GaAs, l'InP et le Si sont les matériaux les plus utilisés pour des pompes centrées à 800 nm tandis que les matériaux à faible gap tels que l'InGaAs et l'InAlAs sont généralement couplés aux systèmes fibrés opérant autour de 1550 nm [9, 34]. En considérant que la mobilité des électrons est plus grande que celle des trous dans la plupart des semi-conducteurs, le champ THz généré peut s'exprimer selon [9] :

$$\vec{E}_{\text{THz}}(z, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{A}{c^2 z} \frac{\partial \vec{J}(t)}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$= \frac{Ae}{4\pi\epsilon_0 c^2 z} \frac{\partial N(t)}{\partial t} \mu \vec{E}_b, \quad (1.2)$$

où  $A$  est l'aire éclairée par l'impulsion femtoseconde entre les électrodes,  $z$  la distance entre le point de champ et la source THz,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\mu$  la mobilité de photoporteurs,  $\vec{E}_b$  le champ statique et  $e$  la charge électrostatique. Ici, on suppose que le temps de vie des photoporteurs est plus grand que le temps de relaxation intrabande, de sorte que la mobilité  $\mu$  est constante.

L'équation 1.2 indique les propriétés nécessaires au substrat pour une émission optimale d'impulsions THz notamment, une grande mobilité, un court temps de vie de photoporteurs et une grande résistivité du substrat pour supporter de hautes tensions de biais. Une forte densité de photoporteurs est aussi nécessaire pour opti-

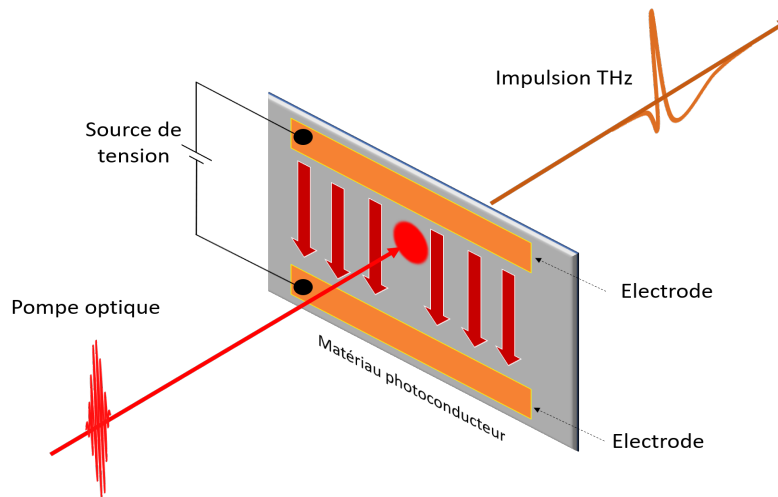


FIGURE 1.2 – Schéma d’une antenne photoconductrice émettant des impulsions THz.

miser l’amplitude du champ THz d’où l’intérêt d’utiliser des matériaux absorbants à la longueur d’onde de la pompe.

Par ailleurs, les impulsions THz générées par les antennes sont relativement diffuses. Une lentille de silicium hémisphérique est généralement posée à l’arrière du substrat pour collecter et collimater les impulsions THz émises. Le choix du silicium pour la lentille est déterminé par la faible absorption du silicium aux fréquences THz et par son indice de réfraction qui, étant proche de celui de la plupart des substrats utilisés, limite la réflexion à l’interface substrat/lentille et la dispersion supplémentaire due à la traversée de cette lentille.

La largeur de bande du spectromètre THz dépend à la fois de la durée de l’impulsion d’excitation, du facteur d’élargissement de ces impulsions par le passage dans les éléments dispersifs du montage optique, par la réponse optique de l’émetteur ainsi que de la fonction de réponse temporelle du système de détection. Notons que plus la durée de l’impulsion THz est courte, plus la largeur de bande du système est grande. Avec une largeur d’impulsion passant de 300 fs à 15 fs, la largeur de bande ultime du spectromètre sera augmentée de 3,3 THz à environ 66 THz. Dans le cas de la détection via des antennes photoconductrices sur GaAs, la largeur de bande est toutefois limitée par le pic d’absorption via les phonons LO, qui se situe autour de 8 THz pour le GaAs [30].

Les antennes coplanaires sont particulièrement intéressantes car elles offrent la possibilité d'augmenter l'amplitude du champ THz en variant la distance inter-électrodes. C'est ainsi qu'on distingue les antennes coplanaires à petite ouverture (distance inter-électrodes  $< \lambda_{THz}$ ) et à grande ouverture (distance inter-électrodes  $\gg \lambda_{THz}$ ). Les antennes coplanaires à grande ouverture offrent l'avantage majeur de générer des impulsions THz intenses utiles pour atteindre le régime non-linéaire pour certaines applications. Des champs THz aussi intenses que 150 kV/cm ont été générés à partir d'antennes de GaAs (crû à basse température) et ayant une distance inter-électrodes de 1 cm [37]. Bien que les antennes photoconductrices à grande ouverture favorisent la génération de champ THz intenses, leur développement est limité par plusieurs contraintes techniques notamment, la taille des optiques à adapter et le seuil de la tension de biais au-delà duquel l'antenne est détruite. Les antennes photoconductrices à structures interdigitales apparaissent comme une bonne alternative aux antennes à large ouverture pour la génération de champ THz intenses [2, 38]. Les antennes coplanaires à faible ouverture génèrent des impulsions relativement moins intenses et sont utilisées dans la spectroscopie et l'imagerie THz. Une étude faite sur des antennes à faible gap démontre que pour des tensions de biais identiques, le photocourant est plus important lorsque la distance inter-électrodes est faible [39]. Dans le cadre de cette thèse, une partie des expériences de spectroscopie THz a été réalisée à l'aide d'une antenne coplaire à faible ouverture fabriquée au département de physique.

### Émission par redressement optique

Le redressement optique est un effet d'optique non-linéaire de second-ordre qui génère un rayonnement de basses fréquences résultant de la différence de fréquences des photons du paquet d'ondes d'une impulsion laser femtoseconde. Les impulsions THz ultra-larges sont générées par redressement optique dans des cristaux nonlinéaires lorsque ceux-ci sont illuminés par des impulsions femtosecondes intenses. La figure 1.3 schématise le redressement optique à l'origine d'impulsion THz. Le champ THz produit est donné par l'équation [9]

$$\vec{E}_{THz} \propto \frac{\partial^2 P(t)}{\partial t^2}, \quad (1.3)$$



où  $P(t)$  est la polarisation induite dans le cristal nonlinéaire. L'amplitude maximale du champ THz radiée est fonction de l'énergie des photons et de la puissance de la pompe. Lorsque les photons de la pompe ont une énergie inférieure à la bande interdite du cristal non-linéaire, les lois de conservation (impulsion  $\vec{k}$  et énergie) qui garantissent l'accord de phase des fréquences optiques incidentes imposent que l'amplitude du champ THz augmente avec la longueur de cohérence définie par [10] :

$$L_c = \frac{\pi}{\delta k} = \frac{c}{2\nu_{\text{THz}}|n_{\text{gr}} - n_{\text{T}}|}, \quad (1.4)$$

avec  $n_{\text{gr}}$  et  $n_{\text{T}}$  l'indice de réfraction du cristal non-linéaire aux fréquences optiques et THz, respectivement. Ainsi, la longueur de cohérence pour une fréquence THz donnée est optimale lorsque l'indice de réfraction à cette fréquence correspond à l'indice de réfraction du cristal à une fréquence optique de la pompe. L'équation 1.4 montre aussi que la largeur de bande peut être limitée par une faible longueur de cohérence et par la déviation croissante entre  $n_{\text{gr}}$  et  $n_{\text{T}}$  aux hautes fréquences THz, comme c'est le cas pour la plupart de cristaux émetteurs utilisés (ZnTe, GaP, CdTe, etc.) [10, 40].

Le choix du cristal est important pour obtenir une conversion maximale des impulsions femtosecondes en impulsions THz. En considérant le coefficient de non-linéarité, le coefficient d'absorption des fréquences optiques et THz ainsi que la longueur de cohérence, le ZnTe apparaît comme le cristal le plus approprié pour l'émission d'impulsions THz sous excitation d'impulsion femtoseconde centrée autour de 800 nm.

Par ailleurs, étant donné que l'amplitude du champ THz est proportionnel au carré de l'amplitude du champ optique, l'utilisation d'amplificateur est requise pour délivrer les grandes puissances laser nécessaires au redressement optique. Toutefois, ces amplificateurs sont coûteux et fonctionnent à des taux de répétitions limités à typiquement 10 kHz, ce qui limite la détection synchrone à faible bruit des mesures spectroscopiques.

D'autres dispositifs d'émission incluent les dispositifs d'émission par transport vertical de charges en surface (par exemple l'effet photo-Dember) dans un semi-conducteur, par air-plasma et par des hétérostructures ferromagnétiques/métal normal. Ces dispositifs permettent de générer des impulsions THz intenses et à large bande [41, 42, 43]. Les dispositifs d'émission air-plasma permettent de générer

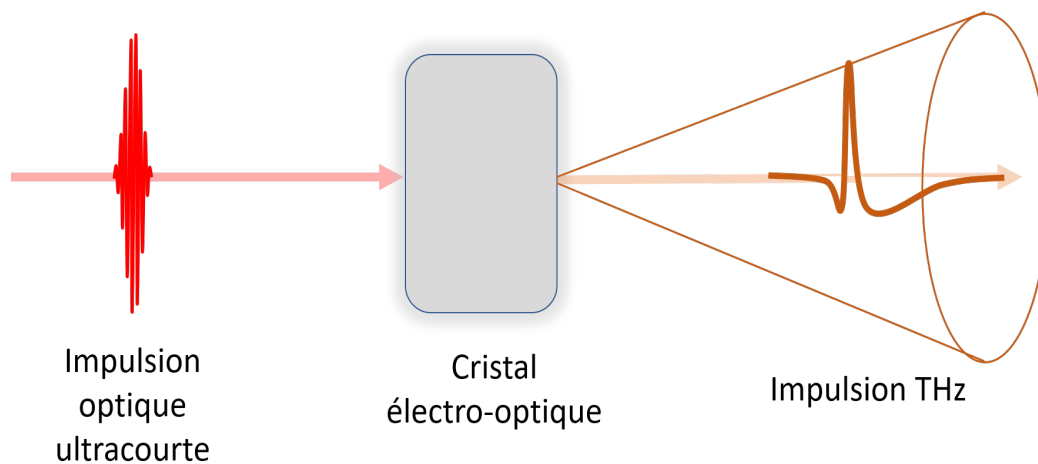


FIGURE 1.3 – Génération d’une impulsion THz par redressement optique dans un cristal électro-optique.

des champs THz très intenses, de l’ordre de 4,4 MV/cm. Toutefois, ils présentent quelques inconvénients, notamment l’utilisation d’amplificateurs laser coûteux. Le faible taux de répétition ( $\leq 10$  kHz) de ces amplificateurs qui limite aussi la détection à faible bruit est un inconvénient de ces systèmes. Les hétérostructures ferromagnétiques/métal normal génèrent des impulsions moins intenses mais leur faible coût de production est un atout majeur qui pourra favoriser leur intégration à large échelle pour des applications commerciales de spectroscopie et d’imagerie THz.

### 1.2.2 Détecteurs THz

La détection de rayonnement THz pulsé peut s’effectuer par l’échantillonnage du champ THz dans le domaine temporel. Ce procédé requiert une ligne à délai qui permet de varier la position temporelle de la sonde ultra-rapide sur le cristal détecteur ou sur l’antenne photoconductrice détectrice. Cette section décrit les dispositifs de détection d’impulsions THz dans le domaine temporel. L’emphase sera mise sur la détection par des matériaux photoconducteurs ultra-rapides et sur la détection par effet électro-optique.

#### Principe de l’échantillonnage d’une impulsion THz

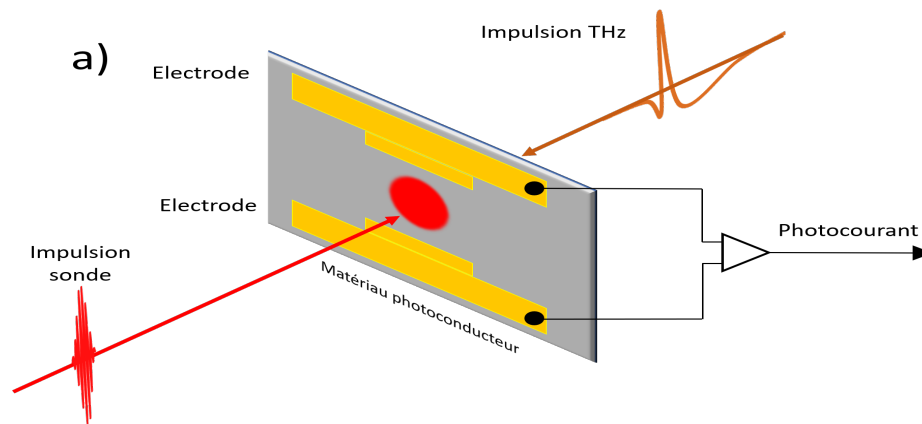


FIGURE 1.4 – Principe de détection d'impulsion THz par un matériau photoconducteur ultra-rapide.

### Détection par une antenne photoconductrice

Tout comme dans le cas de l'émission, les antennes photoconductrices peuvent être utilisées pour la détection d'impulsions THz en fonctionnant comme des photo-commutateurs activés par rayonnement laser. Le temps d'ouverture du commutateur est fonction de la durée de l'impulsion laser tandis que le temps de fermeture est fonction du temps de vie des photoporteurs dans le matériau photoconducteur. Les meilleures performances sont obtenues pour des temps de vie courts et de grandes mobilités des photoporteurs. Par ailleurs, une grande résistivité du matériau est aussi désirée afin d'augmenter la sensibilité du détecteur.

La figure 1.4 illustre le principe de détection d'une impulsion THz par une antenne photoconductrice. L'impulsion sonde et l'impulsion THz sont colinéaires et dirigées vers le matériau photoconducteur. L'impulsion sonde génère des photoporteurs dans la région inter-électrodes et ces photoporteurs dérivent sous l'influence du champ électrique THz d'une électrode à l'autre en créant un photocourant. Le photocourant mesuré est proportionnel à l'amplitude instantanée du champ THz. La détection du champ THz par mesure de photocourant n'est possible que grâce à la faible variation du champ THz dans le temps. Le profil complet de l'impulsion THz est obtenu en faisant varier le délai entre la sonde et l'impulsion THz.

La figure 1.5 montre le principe de l'échantillonnage de l'impulsion THz. Les temps  $t_A$ ,  $t_B$  et  $t_C$  correspondent à différents délais pompe sonde. Le photocourant est

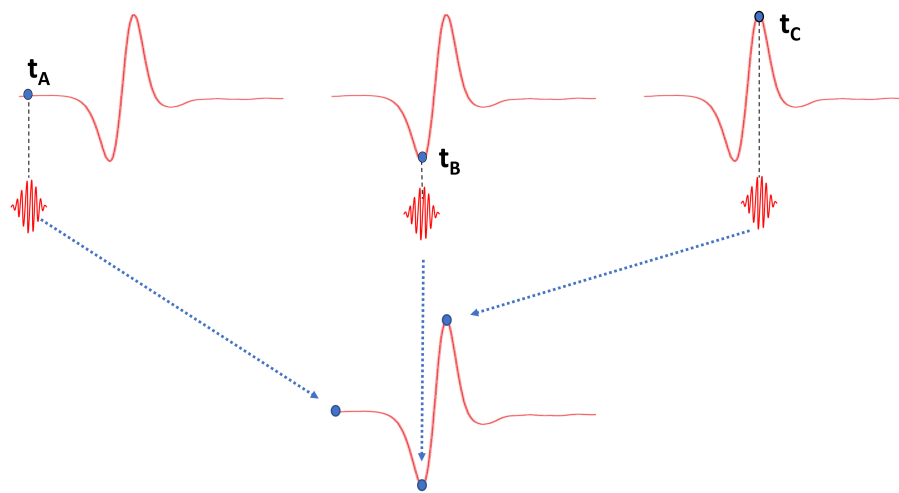


FIGURE 1.5 – Principe pour l'échantillonnage pour la détection d'une impulsion THz.

mesuré lorsque les champs du faisceau THz et de la sonde coïncident sur l'antenne. Au temps  $t_B$ , l'amplitude maximale coïncide avec la sonde et par conséquent un courant maximal est mesuré. À l'instant  $t_C$ , le minimum du champ THz coïncidant avec la sonde indique un photocourant minimal et de même polarité que le courant mesuré. Au temps  $t_A$ , aucun photocourant n'est mesuré. Par l'échantillonnage, la trace temporelle de l'impulsion THz peut être détectée. La résolution de l'impulsion temporelle détectée et celle de son contenu en fréquence sont fonction du pas d'incrément du délai sonde-THz.

### Détection par échantillonnage électro-optique

La détection d'une impulsion THz par échantillonnage électro-optique (EO) repose sur l'effet Pockels. L'effet Pockels correspond à l'apparition d'une biréfringence dans un cristal électro-optique par l'application d'un champ électrique statique ou variable. La figure 1.6 présente le principe de fonctionnement d'un détecteur électro-optique. Le champ THz est linéairement polarisé. Il est orienté colinéairement au faisceau sonde et induit une biréfringence dans le cristal électro-optique. Cette biréfringence cause une rotation du plan de polarisation de l'impulsion sonde proportionnelle à l'amplitude instantanée du champ THz. En absence du champ THz, la lame  $\lambda/4$  rend la circulaire la polarisation du champ optique et le prisme

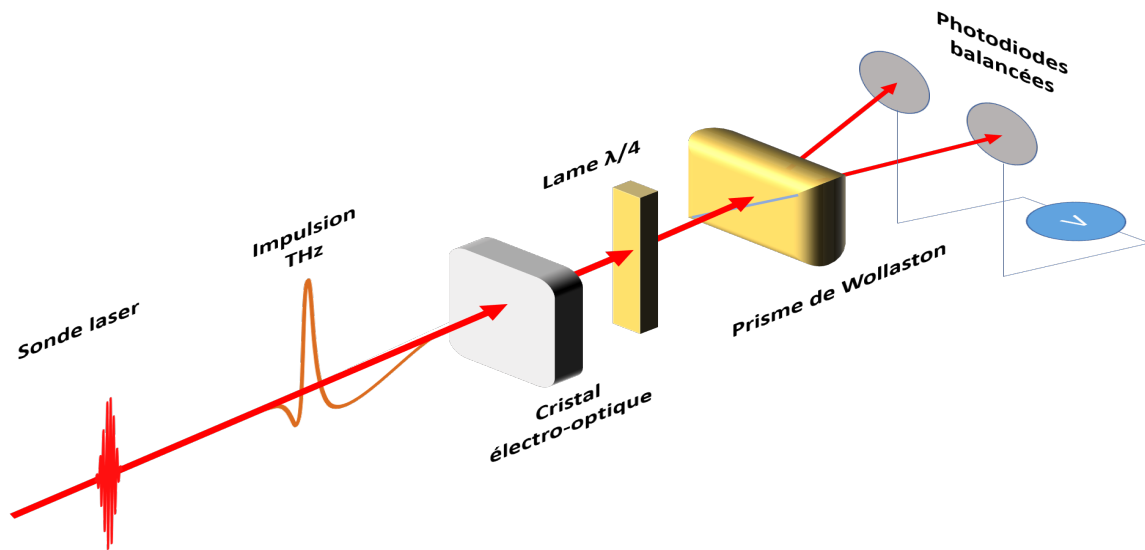


FIGURE 1.6 – Détection d’impulsions THz par échantillonnage électro-optique.

de Wollaston permet de séparer les deux faisceaux de polarisation orthogonale de telle façon que le photocourant généré par les deux photodiodes est égal. Ces photodiodes sont montées dans un circuit de type transimpédance de sorte que le courant différentiel est converti en tension. Cette tension  $S$  est nulle lorsque la lame  $\lambda/4$  est correctement ajustée en l’absence du champ THz, celui-ci induit une biréfringence dans le cristal EO, de sorte que la polarisation deviendra elliptique à la sortie de la lame  $\lambda/4$ . La variation de la tension  $S$  à la sortie du circuit amplificateur de type transimpédance est proportionnelle au retard de phase  $\Gamma$  selon l’expression [10] :

$$S = I_0 \sin(2\phi) \sin \Gamma \approx I_0 \Gamma \sin(2\phi), \quad (1.5)$$

avec  $I_0$  l’intensité de la sonde,  $\phi$  l’angle entre la polarisation du faisceau laser et celle du grand axe de l’ellipsoïde induite par le faisceau THz. On montre que  $\Gamma$  est aussi proportionnel à la différence d’indice de réfraction du cristal électro-optique  $\Delta n \propto E_{THz}$ .

Une détection efficace du champ THz nécessite un cristal à fort coefficient EO. Par ailleurs, la configuration expérimentale du système de détection requiert que le faisceau sonde et le faisceau THz soient colinéaires dans le cristal. Dans ce cas, la détection sera encore plus efficace dans des cristaux où la différence entre la vitesse

de propagation des impulsions sonde et THz est petite selon l'équation 1.4. Le ZnTe possède ces deux propriétés avec un coefficient EO de 4,40 pm/V et un décalage de vitesse de groupe de 1,1ps/mm pour une sonde centrée à 800 nm [2]. C'est la raison pour laquelle il est largement utilisé dans la détection d'impulsions THz [12, 25, 28, 44, 45, 46, 47, 48]. D'autres cristaux tels que le LiTaO<sub>3</sub> ou le LiNbO<sub>3</sub> possèdent des coefficients EO plus grands que celui du ZnTe. Toutefois, leur différence de vitesse de groupe trop importante limite leur utilisation dans la détection d'impulsions THz. C'est pour cette raison que la détection des impulsions THz par échantillonnage EO s'effectue avec des cristaux ayant une épaisseur sous-millimétrique.

De faibles épaisseurs de cristaux permettent aussi d'optimiser la détection large bande d'impulsions THz en minimisant leur absorption par des phonons dont les bandes apparaissent généralement aux hautes fréquences THz. En effet, des études montrent que pour un cristal de ZnTe illuminé à 800 nm, la largeur de bande peut passer de typiquement 4 THz à 2,5 THz lorsque l'épaisseur du cristal de ZnTe augmente de 0,1 mm à 3 mm [10]. Par ailleurs, plusieurs autres facteurs limitent la largeur de bande notamment, la dispersion et l'absorption dans le cristal, la largeur de l'impulsion sonde, le recouvrement spatial des impulsions sonde et THz ainsi que le facteur de désaccord de phase entre ces deux impulsions [40].

## 1.3 Interaction des impulsions THz avec la matière

La caractérisation des matériaux de pointe par les méthodes de spectroscopie THz nécessite une bonne compréhension de l'interaction de l'onde THz avec la matière. Dans cette section, nous aborderons l'interaction des impulsions THz avec divers types de matériaux, notamment des diélectriques et les matériaux conducteurs.

### 1.3.1 Propagation électromagnétique dans un semi-conducteur

La propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau est profondément influencée par la permittivité et la perméabilité de ce milieu. Pour les matériaux

à l'équilibre, l'équation d'onde dans le milieu peut s'obtenir à partir des équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (1.6)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (1.7)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1.8)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.9)$$

où  $\rho$  représente la densité de charge totale du matériau,  $\vec{J}$  le courant total des charges en mouvement,  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  respectivement la permittivité et la perméabilité du vide. Il est à noter que la densité de charge totale  $\rho$  est la somme de la densité des charges libres  $\rho_l$  et celle des charges liées  $\rho_m$  du matériau. Il en est de même pour le courant  $\vec{J}$  qui résulte du courant des dipôles libres  $\vec{J}_l$  du matériau et du courant de charges liées  $\vec{J}_m$ . La densité de charge  $\rho_m$  et le courant  $\vec{J}_m$  sont responsables de la polarisation  $\vec{P}$  et de l'aimantation  $\vec{M}$  du milieu. Les champs vectoriels  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  peuvent s'exprimer en fonction des champs de déplacements selon les équations :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}, \quad (1.10)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}, \quad (1.11)$$

où  $\epsilon_r$  est le tenseur permittivité relative. Dans la suite de ce travail, nous nous consacrerons au cas des matériaux non-magnétiques où  $\vec{M}$  est négligeable. Les équations de Maxwell peuvent alors être reformulées selon

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_l, \quad (1.12)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (1.13)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (1.14)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{J}_l + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.15)$$

Pour un milieu linéaire, homogène et isotrope, la loi d'Ohm prévoit que

$$\vec{J}_l(t) = \int_{-\infty}^t \tilde{\sigma}(t-t') \vec{E}(t') dt', \quad (1.16)$$

où  $\tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$  est la conductivité complexe du milieu. En supposant une onde monochromatique, l'équation d'onde du champ  $\vec{E}$  peut se dériver en prenant le rotationnel de l'équation 1.14

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla}^2 \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{-\infty}^t \tilde{\sigma}(t-t') \vec{E}(t') dt' + \epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right), \quad (1.17)$$

avec  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$  dans le milieu homogène et isotrope. En considérant l'expression du champ électrique  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ , l'équation 1.17 peut se réécrire comme :

$$\kappa^2 = \omega^2 \mu_0 \left( \epsilon_r \epsilon_0 + \frac{i\tilde{\sigma}}{\omega} \right), \quad (1.18)$$

$$\kappa = \frac{\omega}{c} \sqrt{\left( \epsilon_r + \frac{i\tilde{\sigma}}{\epsilon_0 \omega} \right)}, \quad (1.19)$$

où  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$  représente la célérité de la lumière. L'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}$  défini par

$$\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\left( \epsilon_r + \frac{i\tilde{\sigma}}{\epsilon_0 \omega} \right)}, \quad (1.20)$$

dépend en partie de la permittivité due aux charges liées  $\epsilon_r$  et de la conductivité  $\tilde{\sigma}$  des charges libres. Dans l'équation 1.20,  $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_r$  et  $\tilde{\sigma}$  sont des fonctions de la fréquence  $\omega$ . L'équation 1.20 illustre aussi la relation entre l'indice de réfraction complexe et la conductivité. Elle peut se reformuler selon

$$\sigma_1 = 2nk\omega\epsilon_0, \quad (1.21)$$

$$\sigma_2 = (\epsilon_r - n^2 + k^2)\omega\epsilon_0, \quad (1.22)$$

où  $\epsilon_r$  dans ce cas est considéré comme la permittivité statique.

Dans les matériaux diélectriques ( $\tilde{\sigma}/\epsilon_0\omega \ll \epsilon_r$ ), la réponse du matériau à l'onde électromagnétique peut être décrite par la théorie des oscillateurs de Lorentz qui



prévoit que

$$\epsilon_r(\omega) = \tilde{n}(\omega)^2 = 1 + \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}, \quad (1.23)$$

où  $N$  est la densité de charges liées mises en vibration au passage de l'onde,  $\omega_{0j}$  sont les différentes fréquences de résonance des charges,  $f_j$  et  $\gamma_j$  les forces d'oscillateur des différentes fréquences et les coefficients d'atténuation respectivement. Le coefficient d'absorption du matériau est alors défini par  $\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega)$ . Plusieurs molécules polaires telles que l'eau, les composés biologiques et les polymères possèdent des modes de vibration dans la gamme du THz [36]. Cette caractéristique particulière facilite leur identification grâce à la spectroscopie THz.

### 1.3.2 Modèles de transport de charges dans les semi-conducteurs

Le transport de charge dans les semi-conducteurs requiert l'interaction de charges libres (dopants) ou des charges en excès générées par photo-excitation avec un champ électrique. Dans les semi-conducteurs avec désordre, une modélisation adéquate du transport de charges doit prendre en compte les effets associés à leur complexité notamment, les champs de surface, le confinement quantique des charges, ou encore le changement de phase dans les milieux hétérogènes. Dans cette section, nous présenterons différents modèles de conductivité qui décrivent le transport observé dans les semi-conducteurs étudiés dans cette thèse.

#### Modèle de Drude-Lorentz

Dans le modèle de Drude-Lorentz, on considère que les charges électriques suivent une statistique de Maxwell-Boltzmann qui leur confère la liberté de se déplacer dans toutes les directions. Sous l'effet d'un champ électrique, les porteurs de charges sont accélérés dans la même direction que le champ THz mais peuvent diffuser sur des ions ou des impuretés. La probabilité qu'une charge entre en collision entre en temps  $t$  et  $t + dt$  est donné par  $\frac{dt}{\tau}$ . Le temps  $\tau$  est défini comme le temps de relaxation de l'impulsion et correspond au temps nécessaire aux porteurs pour retrouver la quantité de mouvement induite par le champ électrique après une

collision. Dans ce cas, l'équation du mouvement de la particule chargée peut s'écrire

$$\frac{d}{dt}\vec{p}(t) + \frac{\vec{p}(t)}{\tau} - q\vec{E}(t) = 0, \quad (1.24)$$

$$\Rightarrow -i\omega\vec{p}(\omega) + \frac{\vec{p}(\omega)}{\tau} - q\vec{E}(\omega) = 0, \quad (1.25)$$

$$\Rightarrow \vec{p}(\omega) = \frac{q\tau}{1 - i\omega\tau} \vec{E}(\omega) \quad (1.26)$$

où  $\vec{p}$  est le vecteur quantité de mouvement et  $q$  la charge de la particule. En considérant que la particule chargée possède une masse effective  $m^*$ , sa vitesse de dérive est donnée par  $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\vec{j}}{nq}$ . En tenant compte de la loi d'Ohm  $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ , l'équation 1.26 peut se réécrire comme

$$\vec{j}(\omega) = \left[ \frac{nq^2\tau}{m^*(1 - i\omega\tau)} \right] \vec{E}(\omega), \quad (1.27)$$

où  $n$  représente la densité des charges. Le modèle de Drude-Lorentz stipule alors que la conductivité  $\sigma(\omega)$  dans le milieu prend la forme :

$$\sigma(\omega) = \frac{nq^2\tau}{m^*(1 - i\omega\tau)} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}. \quad (1.28)$$

La conductivité à fréquence nulle  $\sigma_0$  peut s'exprimer en fonction de la mobilité  $\mu$  du matériau par

$$\sigma_0 = nq^2/m^* = nq\mu. \quad (1.29)$$

La figure 4.1 illustre le profil de la conductivité Drude en fonction de la fréquence. La partie réelle  $\sigma_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\sigma_2(\omega)$  de la conductivité complexe sont toutes deux positives sur toute la gamme de fréquences.

Le modèle de Drude présente quelques limites. Il ne s'applique qu'aux milieux homogènes et ne tient pas compte du désordre. Par ailleurs, ce modèle suppose une mobilité des porteurs constante, ce qui n'est pas toujours le cas. En effet, lorsque les porteurs acquièrent suffisamment d'énergie cinétique, ils peuvent diffuser via un canal inter-vallée dont l'ouverture varie en fonction du temps. Ce mécanisme est à l'origine de la variation de la masse effective des porteurs et du temps de relaxation du impulsion. Dans ce cas, l'approche quantique de la conductivité de Boltzmann et la règle d'or de Fermi permettent une meilleure description de la

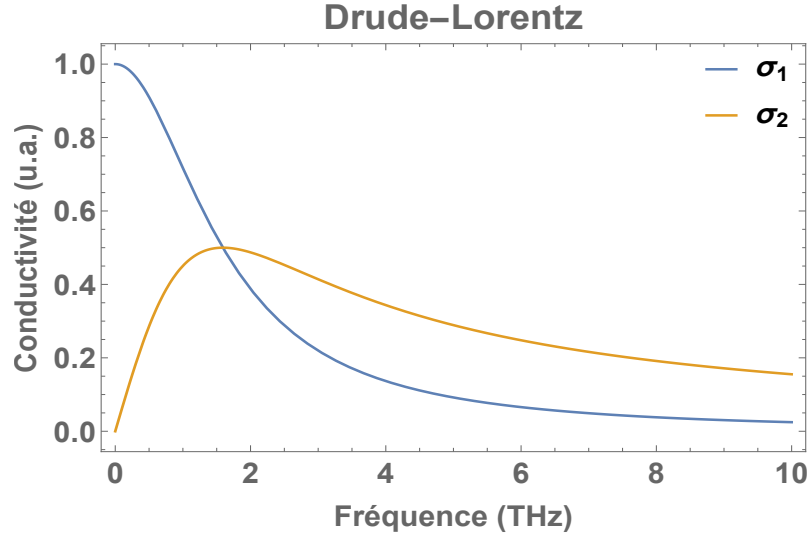


FIGURE 1.7 – Modèle de conductivité Drude-Lorentz dans un milieu homogène non-polarisé.

physique sous-jacente du matériau étudié.

### Modèle de Drude-Plasmon

Le modèle de Drude-Plasmon est une extension du modèle de Drude-Lorentz qui décrit le transport dans les systèmes où le mouvement des porteurs est sujet à des forces de rappel électrostatiques. Ces forces de rappel peuvent provenir d'un champ de déplétion de surface ou alors d'une accumulation de charge de surface dont les oscillations harmoniques s'effectuent dans le sens contraire au champ de dérive. Ce modèle s'applique dans les nanostructures semi-conductrices tels que les nanofils où la propagation du champ THz induit l'oscillation collective de charges qui peuvent s'accumuler sur les frontières du nanofil. Si  $\omega_0$  est la fréquence angulaire de la réponse oscillante ou fréquence plasmon, alors l'équation du mouvement peut se réécrire comme

$$\frac{d^2}{dt^2}\vec{x}(t) + \frac{1}{\tau} \frac{d\vec{x}(t)}{dt} + \omega_0^2 \vec{x}(t) = q \frac{\vec{E}(t)}{m} \quad (1.30)$$

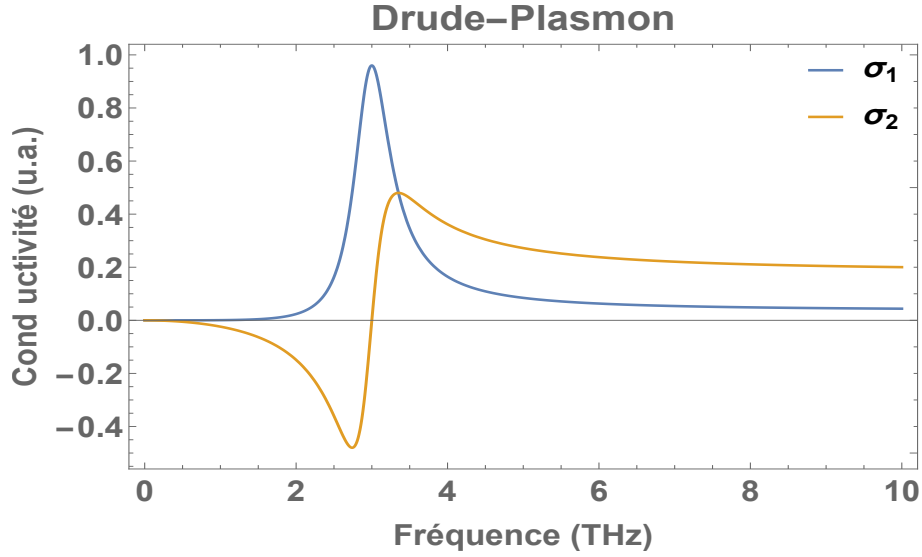


FIGURE 1.8 – Conductivité Drude-Plasmon dans un milieu homogène. La fréquence plasma est fixée à  $\omega_0/2\pi = 4$  THz.

avec  $\omega_0 = k/m$ . Le terme  $\omega_0^2 x(t)$  est proportionnel à la force de rappel. Le modèle de conductivité de Drude-Plasmon peut donc se formuler ainsi :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right)}. \quad (1.31)$$

La fréquence plasmon  $\omega_0$  peut être liée à la fréquence plasma  $\omega_p = \frac{ne^2}{m^*\epsilon}$  par  $\omega_0 = f\omega_p$ , où  $f$  est un facteur qui dépend de la polarisation du champ THz et de l'orientation des nanostructures [30]. Par exemple, pour des nanostructures sphériques  $f = 1/3$ ; pour des nanoparticules cylindriques orientées dans la direction du champ THz,  $f = 1/2$ , tandis que pour des nanoparticules cylindriques orientées perpendiculairement au champ THz,  $f = 0$ , et on retrouve la conductivité de Drude. La figure 1.8 montre le profil de la conductivité Drude-Plasmon. La partie réelle de la conductivité reste positive sur toute la gamme de fréquences. Toutefois, le champ de dépolarisation dû à la force de rappel amortit la partie réelle de la conductivité et induit une partie imaginaire négative pour des fréquences inférieures à  $\omega_0$ . Au-delà cette fréquence, les porteurs changent de direction avant d'atteindre les frontières, et le profil de la conductivité devient similaire à celui du modèle de Drude.

Dans le cas de semi-conducteurs photo-excités, le modèle de Drude-Plasmon doit

être modifié afin de prendre en compte la contribution des porteurs libres à l'équilibre (dopants) à la photoconductivité. L'expression de la photoconductivité devient alors :

$$\Delta\sigma(\omega)_{DP} = \frac{(N + N_d)e^2\tau}{m^*(1 - i\tau(\omega - \omega_0^2/\omega))} - \frac{N_d e^2\tau}{m^*(1 - i\tau(\omega - \omega_{0d}^2/\omega))}, \quad (1.32)$$

$$\omega_0^2 = \frac{fe^2(N + N_d)}{m^*\epsilon}, \quad (1.33)$$

$$\omega_{0d}^2 = \frac{fe^2N_d}{m^*\epsilon}, \quad (1.34)$$

avec  $N$  la densité des photoporteurs,  $N_d$  la densité des porteurs libres à l'équilibre et  $f$  le facteur géométrique [12]. Ce modèle est approprié dans l'étude de la photoconductivité des nanofils dopés.

### Modèle de Drude-Smith

Dans les systèmes désordonnés où les dimensions caractéristiques dans la direction du champ THz sont comparables à la longueur de diffusion des porteurs, la conductivité observée diverge du profil de Drude. L'effet de confinement quantique doit alors être inclus dans la modélisation du transport. Le modèle de Drude-Smith est une extension phénoménologique du modèle de Drude qui décrit assez bien le transport dans une large variété de nanostructures désordonnées telles que les réseaux de puits quantiques, les nanofils semi-conducteurs, et des nanostructures hétérogènes [14, 16, 19, 23, 27, 28, 49, 50]. Dans ce modèle, on suppose qu'une charge préserve une fraction de son impulsion après une série de collisions. La probabilité  $P_n$  qu'une charge subisse  $n$  collisions dans un intervalle de temps  $t$  est donnée par la distribution de Poisson :

$$P_n(0, t) = \left(\frac{t}{\tau}\right)^n \frac{\exp(-t/\tau)}{n!}, \quad (1.35)$$

où  $\tau$  est le temps de relaxation des porteurs. Soit  $c_n$  la fraction des porteurs qui conservent leur impulsion après  $n$  collisions, alors le courant  $\vec{j}(t)$  résultant de la

persistance de ce impulsion peut alors s'écrire :

$$\vec{j}(t) = \exp(-t/\tau)\Theta(t) \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n(t/\tau)^n}{n!} \right] \vec{j}_0(t) \quad (1.36)$$

Pour des collisions élastiques,  $c_n$  peut être considéré comme la valeur moyenne  $\langle \cos \theta \rangle$  avec  $\theta$  l'angle de diffusion. La transformée de Fourier de l'équation 1.36 donne l'expression générale de la conductivité

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{(1 - i\omega\tau)^n} \right], \quad (1.37)$$

où  $-1 \leq c_n \leq 0$ . Pour des diffusions aléatoires  $c_n = 0$ , on obtient un transport décrit par le modèle de Drude. Dans le cas d'une rétrodiffusion,  $c_n = -1$  et on peut montrer que le transport des charges devient similaire à celui de Drude-plasmon lorsque  $\omega_0^2 = 1/\tau_{DS}^2$  et  $\tau_{DP} = 2/\tau_{DS}$  [30]. Pour des raisons pratiques, seul le premier terme de la somme dans l'équation 1.42 est retenu. Cette approximation implique que les porteurs conservent une fraction non nulle de leur impulsion après la première collision mais perdent ce impulsion pour les collisions suivantes, de sorte que  $c_1 = c$  et  $c_{n>1} = 0$ . La figure 1.9 illustre le profil de la conductivité de Drude-Smith pour des valeurs de  $c = -0,3, -0,7$  et  $-0,9$ . Lorsque  $c$  augmente en amplitude, la valeur dc de la partie réelle de  $\sigma(\omega)$  diminue progressivement jusqu'à s'annuler pour  $c = -1$ . La partie imaginaire quant à elle prend des valeurs négative à basses fréquences.

### Modèle modifié de Drude-Smith incluant un courant rétrodiffusif

Bien que le modèle de Drude-Smith s'avère très utile dans la description du transport dans une grande variété de nanostructures semi-conductrices avec désordre, il demeure cependant des critiques non résolues à ce modèle. L'une des principales critiques est liée à l'approximation du nombre de termes à inclure dans la somme de l'équation 1.42. En général, seul le premier terme  $c_1 = c$  est considéré et correspond à une approximation au premier ordre de la fonction  $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} c_n (t/\tau)^n$ . Cette approximation offre l'avantage de simplifier l'expression de la conductivité  $\sigma(\omega)$  tout en reproduisant la suppression de la conductivité réelle et l'apparition d'une conductivité imaginaire négative aux basses fréquences pour une large gamme de systèmes. Toutefois, un ajustement plus réaliste des courbes expérimentales de la

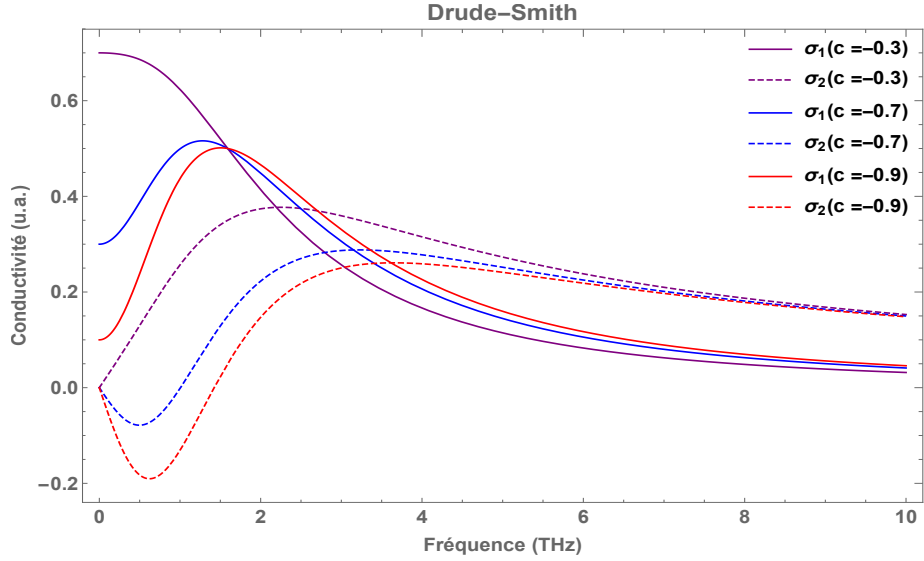


FIGURE 1.9 – Conductivité Drude-Smith dans un milieu avec désordre pour des valeurs de  $c = -0,3, -0,7$  et  $-0,9$ .

conductivité nécessite qu'un grand ordre  $n \geq 2$  de  $c_n$  soit considéré. Par ailleurs, la suppression de la conductivité aux basses fréquences THz est aussi cohérente avec un transport du type Drude-Plasmon, et de ce fait, peut porter à confusion dans l'interprétation des résultats.

Une récente étude a développé une version modifiée du modèle de Drude-Smith qui inclus un courant rétrodiffusif que subit les porteurs [32]. Pour comprendre l'origine de ce courant rétrodiffusif, considérons le transport de charges au sein d'une nanostructure de longueur  $L$  tel qu'illustré à la figure 1.10. Lorsqu'un champ électrique  $\vec{E}_{THz}$  est appliqué à la nanostructure, le déplacement des charges polarise le milieu. Pour des champs de faible amplitude, la densité de photoporteurs  $N$  résultant de la polarisation du champ THz varie spatialement selon :

$$N = N_0 + y \frac{dN}{dy}, \quad (1.38)$$

où  $y$  est la position de la charge selon l'axe de polarisation du champ  $\vec{E}_{THz}$  et  $N_0 = N(y = 0)$  la densité des photoporteurs avant l'application du champ  $\vec{E}_{THz}$ . Chaque particule chargée se déplace avec une vitesse de dérive  $\vec{v}(t) = \vec{j}(t)E_i/N_0e$  où  $\vec{j}(t)$  représente le courant de charge, et on démontre que la position moyenne de

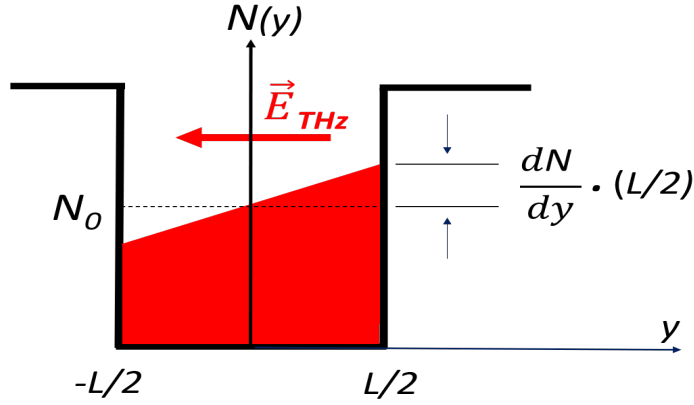


FIGURE 1.10 – Gradient de densité induit par un champ électrique  $\vec{E}$  dans une nanostructure faiblement confinée.  $N$  est la densité des porteurs,  $N_0$  est la valeur moyenne de la densité,  $y$  la distance dans la direction du champ  $\vec{E}$  et  $L$  la taille caractéristique de la nanostructure.

chaque porteur est donnée par la relation [32] :

$$\bar{y} = \frac{L^2}{12N_0} \frac{dN}{dy} = \frac{E_i}{N_0 e} \int_0^t j(t') dt'. \quad (1.39)$$

En considérant que le courant rétrodiffusif  $J_{diff} = -eD \frac{dN}{dy}$  où  $D$  est le coefficient de diffusion, le courant total pour des interfaces imperméables prend alors l'expression :

$$j(t) = j_0(t) - a \int_0^t j(t') dt', \quad (1.40)$$

$$a = \frac{12D}{L^2}, \quad (1.41)$$

où  $j_0(t)$  est le courant n'incluant pas la diffusion induite par le gradient de densité et  $a$  est le taux du courant rétrodiffusif. La conductivité du modèle Drude-Smith modifié dans un système où le coefficient de réflexion aux interfaces est  $R = 1$  prend alors la forme suivante :

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2\tau'}{1 - i\omega\tau'} \left( 1 - \frac{1}{1 - i\omega/a} \right), \quad (1.42)$$



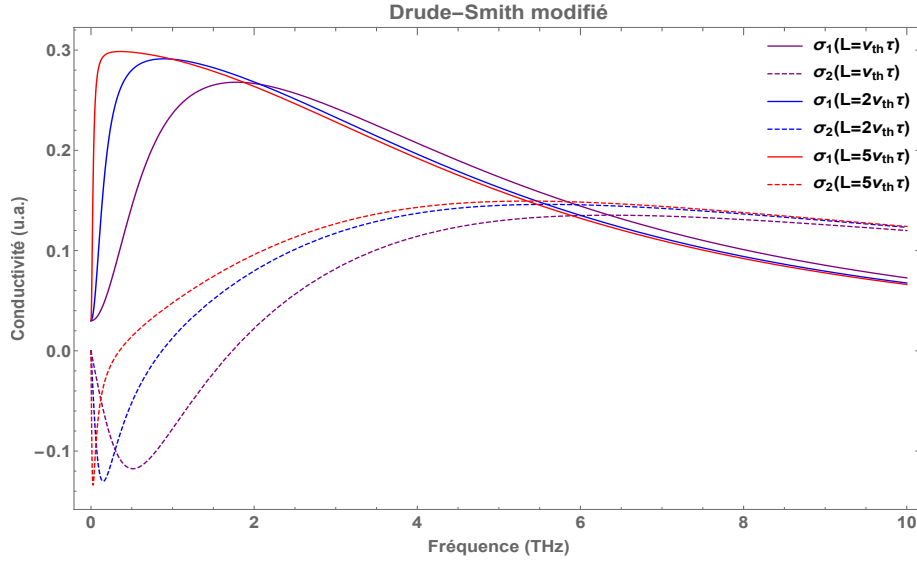


FIGURE 1.11 – Transport de Drude-Smith prenant en compte le courant rétrodiffusif. Les courbes de conductivité sont tracées pour différentes dimensions des domaines  $L = v_{th}\tau$ ,  $L = 2v_{th}\tau$  et  $L = 5v_{th}\tau$ . La vitesse thermique est fixée à  $v_{th} = 2 \times 10^5$  m/s et le temps de relaxation  $\tau = 30$  fs et  $c = -0,9$ .

où  $\tau'$  représente le temps de relaxation du impulsion dans la particule. En une dimension, le coefficient de diffusion  $D = \tau' v_{th}^2$ . En réalité, les interfaces de la nanoparticule ont une probabilité de transmission non nulle. Pour généraliser l'équation 1.42, on inclut un facteur  $c = c(R)$  qui varie exponentiellement avec le coefficient de réflexion. La forme généralisée du modèle de Drude-Smith modifié devient alors :

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2\tau'}{1 - i\omega\tau'} \left( 1 - \frac{c}{1 - i\omega/a} \right). \quad (1.43)$$

La figure 1.11 montre le profil de la conductivité Drude-Smith modifié prenant en compte le courant rétrodiffusif. Les courbes sont tracées en fonction de la taille moyenne des particules  $L$  dont dépend le taux de diffusion du courant. Pour  $c = -0,9$ ,  $\tau = 30$  fs et  $v_{th} = 2 \times 10^5$  m/s, on peut clairement observer la conductivité typique de Drude-Smith qui évolue progressivement vers un profil de type Drude lorsque  $L$  augmente et devient plus grand que la longueur de diffusion. Cette évolution traduit bien le fait que même si les interfaces des particules sont très réfléchissantes ( $c = -0,9$ ), le transport devient semblable à celui d'un gaz d'électrons

libres dans des particules de grandes dimensions. Ce modèle décrit avec succès la photoconductivité des nanocomposites de silicium poreux graphénisés et les couches d'InGaAs polycristallines étudiées dans cette thèse.

### Modèles des milieux effectifs

Le transport de charge dans les matériaux composites peut être décrit à partir des théories des milieux effectifs tels que la théorie de Maxwell-Garnett et le modèle de Bruggeman [51]. Ces théories modélisent la conductivité microscopique des porteurs dans des inclusions intégrées dans une matrice hôte en incluant leur taille, leur forme, la fraction volumique et la constante diélectrique de ces inclusions [29, 51]. Dans le cas des matériaux poreux, on considère généralement que les inclusions sphériques constituent le réseau de cristallites semi-conductrices tandis que le réseau de pores forme la matrice hôte.

Le modèle de Maxwell-Garnett s'applique aux structures où les inclusions sont uniformément distribuées dans la matrice hôte et lorsque la fraction volumique des inclusions est petite comparée à celle de la matrice hôte. Le modèle de Bruggeman quant à lui est plus approprié pour des composites ayant des fractions de volume arbitraires. Dans ce sens, il s'applique mieux aux nanostructures où la fraction volumique des inclusions et celle de la matrice hôte sont similaires. Pour des milieux biphasés ayant des inclusions sphériques, le modèle de Maxwell-Garnett prévoit une conductivité effective  $\sigma_{\text{eff}}$  dans le milieu qui s'obtient à partir de la fonction diélectrique selon la relation [51] :

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_L + i \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\epsilon_0 \omega}, \quad (1.44)$$

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_h}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_h} = f \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h}, \quad (1.45)$$

avec  $f$  la fraction volumique de l'inclusion,  $\epsilon_L$ ,  $\epsilon_h$  et  $\epsilon_{\text{eff}}$ , les fonctions diélectriques des inclusions, des charges liées, de la matrice hôte, et du milieu effectif, respectivement. Dans le modèle de Bruggeman, la conductivité effective se dérive de l'équation [51] :

$$f \frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{\text{eff}}} + (1 - f) \frac{\epsilon_h - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_h + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (1.46)$$

avec  $\epsilon_{BG}$  la fonction diélectrique du milieu effectif dérivée du modèle de Bruggeman. Notons que les équations 1.45 et 1.46 peuvent être généralisées à un grand nombre de particules et pour des formes variables d'inclusions [51]. De manière générale, l'application de la théorie des milieux effectifs nécessite une bonne connaissance de la fonction diélectrique de la matrice hôte et des inclusions dans la bande de fréquences d'intérêt.

## 1.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a abordé les principes physiques liés à la génération, à la détection et à la propagation de rayonnement THz pulsé dans des matériaux diélectriques et conducteurs. Les différents modèles de transport de charges dans les structures complexes sont également présentés. Ces concepts constituent une base utile dans la compréhension des méthodes expérimentales de spectroscopie THz dans le domaine temporel utilisées dans le cadre de cette thèse.

## Chapitre 2

# Méthodes expérimentales

### 2.1 Introduction

Le développement des émetteurs et des détecteurs d'impulsions THz est à l'origine de l'essor des techniques d'imagerie et de spectroscopie THz. La détection cohérente (amplitude et phase) des impulsions THz dans le domaine temporel permet de déterminer non seulement les propriétés diélectriques de semi-conducteurs, mais aussi les propriétés de transport de charge dans les matériaux conducteurs. Ce chapitre se consacre à la description des méthodes expérimentales de spectroscopie THz dans le domaine temporel et de la spectroscopie utilisées pour l'étude de divers semi-conducteurs. L'emphasis sera également mise sur la validation de différents modèles utilisés dans l'extraction des propriétés diélectriques et de transport.

## 2.2 Spectroscopie THz dans le domaine temporel

La spectroscopie THz dans le domaine temporel permet de sonder l'indice de réfraction complexe d'un matériau à l'équilibre. Son principe de fonctionnement consiste à détecter une impulsion THz en champ lointain se propageant dans un milieu de référence et une seconde impulsion ayant interagi avec l'échantillon. Il existe deux configurations expérimentales de la spectroscopie THz, notamment la configuration de réflexion où le champ THz sondé est le champ réfléchi par l'échantillon, et la spectroscopie d'absorption où le champ THz sondé est le champ s'étant propagé à travers l'échantillon [9]. En utilisant le modèle approprié de réflexion ou de transmission, il est possible d'extraire l'indice de réfraction d'une membrane diélectrique ou d'un matériau conducteur. Cette section se consacrera à la spectroscopie d'absorption THz utilisée pour nos mesures.

### 2.2.1 Principe de spectroscopie d'absorption THz dans le domaine temporel

La figure 2.1 schématise le principe de la spectroscopie d'absorption THz dans le domaine temporel. Dans le cas général, une impulsion THz  $E_s(t)$  se propage de l'émetteur au détecteur en traversant l'échantillon (milieu 2) pris en sandwich entre le milieu 1 et le milieu 3. Cette impulsion est comparée à une impulsion de référence  $E_{\text{ref}}(t)$  qui traverse les milieux 1 et 3. On considère que tous les milieux 1, 2 et 3 sont homogènes, non-magnétiques et linéaires. L'impulsion  $E_s(t)$  subit un retard  $\Delta t$  par rapport à l'impulsion  $E_{\text{ref}}(t)$  et est suivie de plusieurs échos séparés les uns des autres par le délai  $\Delta t_r$ . On peut montrer que l'indice de groupe  $n_g$  et l'épaisseur de l'échantillon  $d$  sont déterminés par les délais  $\Delta t$  et  $\Delta t_r$  par les expressions

$$d = \frac{c\Delta t}{n_g - 1} = \frac{c\Delta t_r}{2n_g}, \quad (2.1)$$

$$\Rightarrow d = \frac{c(\Delta t_r - 2\Delta t)}{2}, \quad (2.2)$$

$$n_g = \frac{\Delta t_r}{\Delta t_r - 2\Delta t}. \quad (2.3)$$

La transformée de Fourier des champs THz détectés permet d'obtenir leurs composantes spectrales respectives.

$$E_{\text{ref}}(\omega) = \eta(\omega) T_{13}(\omega) \cdot P_{\text{air}}(\omega, d) \cdot E_0(\omega), \quad (2.4)$$

$$E_s(\omega) = \eta(\omega) T_{12}(\omega) \cdot P_2(\omega, d) \cdot T_{23}(\omega) \cdot R_{FP}(\omega) \cdot E_0(\omega), \quad (2.5)$$

$$R_{FP}(\omega) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[ R_{23}(\omega) \cdot P_2^2(\omega, d) \cdot R_{21}(\omega) \right]^k, \quad (2.6)$$

avec  $E_0$  le champ THz émis par la source,  $R_{FP}(\omega)$  la composante spectrale des réflexions Fabry-Perot aux interfaces de l'échantillon,  $R_{ab}$  le coefficient de réflexion aux interfaces des milieux  $a$  et  $b$ ,  $T_{ab}$  le coefficient de transmission du milieu  $a$  vers le milieu  $b$  et  $P_a$  la propagation dans le milieu  $a$ . Ces différents coefficients s'écrivent :

$$R_{ab}(\omega) = \frac{\tilde{n}_a - \tilde{n}_b}{\tilde{n}_a + \tilde{n}_b}, \quad (2.7)$$

$$T_{ab}(\omega) = \frac{2\tilde{n}_a}{\tilde{n}_a + \tilde{n}_b}, \quad (2.8)$$

$$P_a(\omega, d) = \exp \left[ -i \frac{\tilde{n}_a \omega d}{c} \right]. \quad (2.9)$$

Le facteur  $\eta(\omega)$  dans les équations 2.4-2.5 inclut les composantes de transmission et de réflexion de l'impulsion THz aux interfaces air-milieu 1 et air-milieu 3. Par ailleurs, on suppose aussi que les interférences Fabry-Pérot dans les milieux 1 et 3 sont négligeables devant la composante  $R_{FP}(\omega)$  du milieu 2 [52]. La fonction de transfert définie par  $T(\omega) = E_s(\omega) / E_{\text{ref}}(\omega)$  peut s'exprimer dans sa forme générale comme :

$$T(\omega) = \frac{2\tilde{n}_2(\tilde{n}_1 + \tilde{n}_3)}{(\tilde{n}_2 + \tilde{n}_1)(\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3)} \cdot \exp \left[ -i(\tilde{n}_2 - \tilde{n}_{\text{air}}) \frac{\omega d}{c} \right] \cdot R_{FP}(\omega), \quad (2.10)$$

$$R_{FP}(\omega) = \left[ 1 - \left( \frac{\tilde{n}_2 - \tilde{n}_1}{\tilde{n}_2 + \tilde{n}_1} \right) \cdot \left( \frac{\tilde{n}_2 - \tilde{n}_3}{\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3} \right) \cdot \exp \left( -2i\tilde{n}_2 \frac{\tilde{n}_3 \omega d}{c} \right) \right]^{-1} \quad (2.11)$$

Il est à noter que  $T(\omega)$  dans l'équation 2.10 est déterminé expérimentalement. La plupart des caractérisations sont effectuées sur des membranes libres et sur des couches minces déposées sur un substrat. Dans ces cas, l'indice de réfraction  $\tilde{n}_1 = \tilde{n}_{\text{air}}$ .

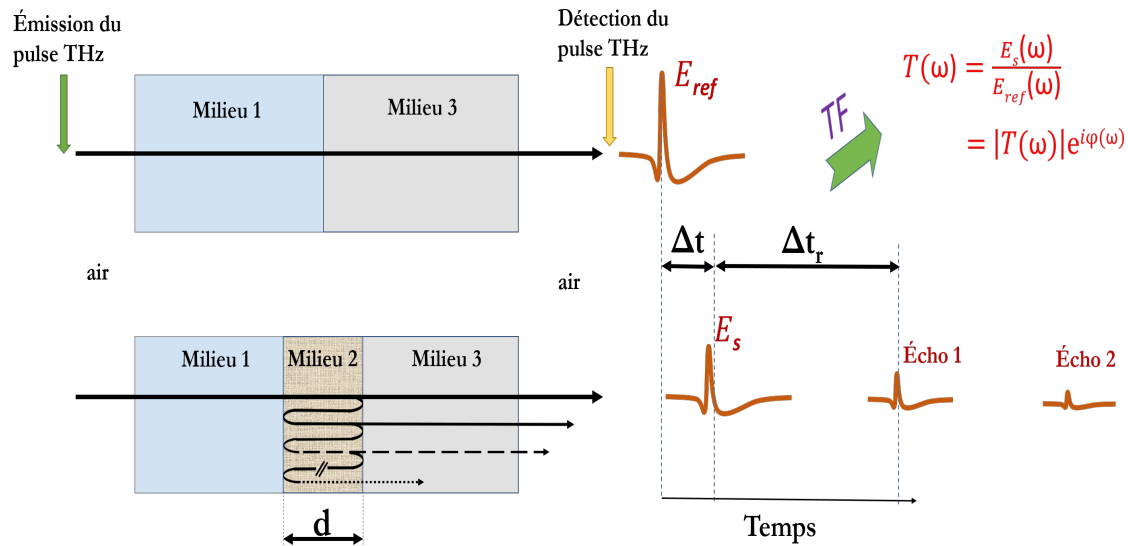


FIGURE 2.1 – Principe de spectroscopie d’absorption THz dans le domaine temporel. La détection des impulsions THz  $E_{ref}(t)$  et de  $E_s(t)$  permet d’obtenir la fonction de transfert  $T(\omega)$  qui dépend de l’indice de réfraction complexe  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ . L’utilisation du modèle approprié de  $T(\omega)$  permet d’extraire  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$ .

## 2.2.2 Montage expérimental

La figure 2.2 montre le schéma du montage de spectroscopie THz dans le domaine temporel configuré sur le format de transmission. Le banc THz est couplé à une source laser saphir dopé au Titane (Ti :Saphir) configurée en verrouillage de mode. Ce laser délivre des impulsions de 60 fs centrées autour de 790 nm, à une fréquence de 82 MHz et est lui-même pompé par un laser Millennia continu émettant à 532 nm à une puissance moyenne de 4,3 Watts. Le faisceau infra-rouge émis par la source laser est divisé en deux bras par une lame séparatrice. Le premier faisceau désigné *faisceau d’excitation* servira à la génération d’impulsions THz par une antenne photoconductrice branchée à une source de haute tension. Le faisceau d’excitation est modulé par un hacheur mécanique oscillant à une fréquence de 1,4 kHz pour la détection synchrone du signal. Cette méthode de détection est décrite plus en détails dans le prochain paragraphe. Une lentille hémisphérique de silicium de 2 mm de diamètre est accolée derrière l’antenne émettrice pour collecter le faisceau THz généré et pour le diriger vers le miroir parabolique MP1. Par la suite, le faisceau

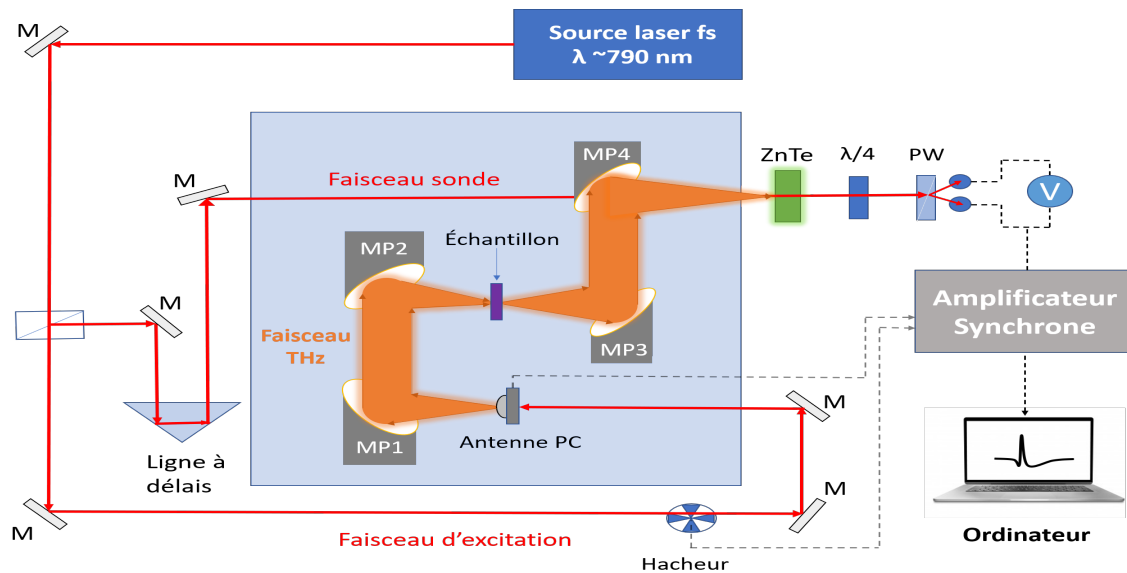


FIGURE 2.2 – Schéma du montage expérimental de spectroscopie d’absorption THz dans le domaine temporel. Dans la figure *M* – miroir, *PW* – prisme de Wollaston, Antenne *PC* – Antenne photoconductrice.

THz sera réfléchi par une série de miroirs paraboliques configurée de manière à pouvoir placer un échantillon entre les miroirs MP2 et MP3. Le quatrième miroir permet d’aligner le faisceau THz colinéairement au second bras optique du faisceau laser désigné *faisceau sonde*. Ce dernier est utilisé comme sonde des impulsions THz détectées par échantillonnage EO grâce à une cellule de Pockels. Cette cellule est constituée d’un cristal de ZnTe de 0,5 mm d’épaisseur, d’une lame  $\lambda/4$ , d’un prisme de Wollaston et de deux photodiodes balancées. Son fonctionnement est décrit à la section 1.2.2. Un ordinateur acquiert l’amplitude instantanée du champ THz détecté et le profil complet des impulsions THz est obtenu en variant le délai entre le faisceau excitation et le faisceau sonde grâce à la ligne à délai. Les expériences sont faites à température ambiante, à basse pression ( $< 0,13 \text{ mbar}$ ) ou sous atmosphère d’azote sec.

### Détection synchrone

La détection synchrone est une technique de traitement de signaux électroniques permettant d’extraire un signal de faible amplitude contenu dans une onde porteuse bruitée de large amplitude et de large bande. Son principe de fonctionnement



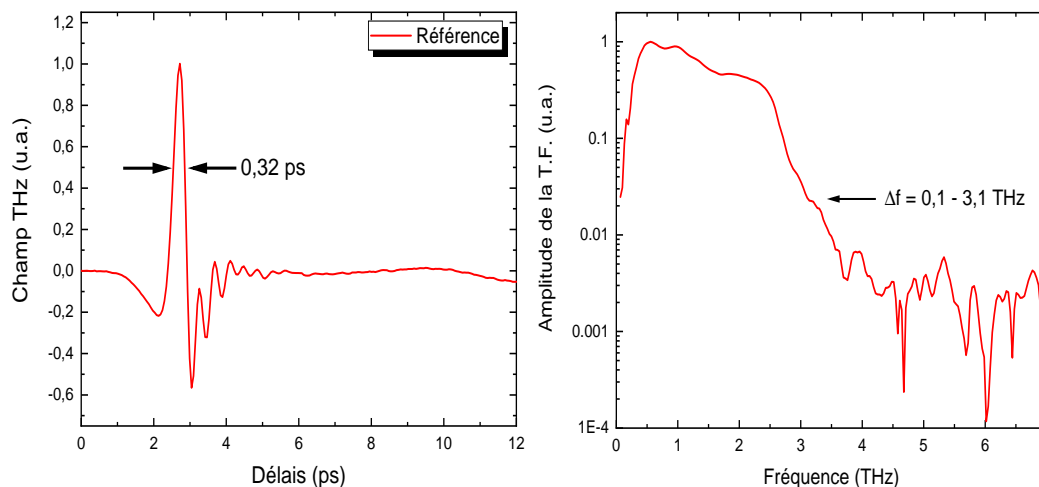


FIGURE 2.3 – Trace temporelle d’une impulsion THz et l’amplitude de la transformée de Fourier correspondante émise d’une antenne photoconductrice de GaAs.

repose sur les propriétés orthogonales des fonctions sinusoidales. Lorsqu’un signal sinusoidal de fréquence  $f_s$  est multiplié par une onde porteuse de fréquence  $f_p$ , le signal obtenu possède deux composantes oscillantes : l’une à la somme et l’autre à la différence des fréquences du signal et de l’onde porteuse. L’intégration du signal modulé sur une période très grande devant les périodes du signal et de l’onde porteuse requiert que seule la composante de fréquence  $f_s - f_c$  sera non-nulle. Ce signal de sortie peut alors avoir la forme  $u_{\text{sortie}} = U_0 \cos \theta$ , où  $\theta$  la différence de phase du signal et celle de l’onde porteuse. À cause du caractère aléatoire de la phase du bruit, seule la composante du signal  $f_s = f_c$  sera extraite.

Dans le montage expérimental de la figure 2.2, le signal obtenu est assez faible et par conséquent, il est sujet à plusieurs sources de bruit électronique et mécanique. Un amplificateur synchrone (modèle SR570 Stanford Research System) couplé au hacheur mécanique est utilisé pour le traitement du signal détecté par les photodiodes balancées. Le hacheur mécanique multiplie le signal d’excitation par l’onde porteuse à une fréquence proche de 1,4 kHz. Le signal modulé sert de référence à l’amplificateur synchrone. Pour le réglage de cet appareil, les filtres coupe-bande à 60 Hz et à 120 Hz sont activés pour filtrer le bruit électronique provenant du courant fourni. Un filtre bande-bande de 24 dB autour de la fréquence du hacheur est choisi

et la constante de temps d'intégration du signal est fixée à 300 ms.

La figure 2.3 montre le profil temporel et spectral d'une impulsion THz obtenu à partir du banc expérimental de spectroscopie THz dans le domaine temporel. L'impulsion THz possède une largeur à mi-hauteur de 0,32 ps correspondant à un spectre utile avec une dynamique de signal maximale de 34 dB allant de 0,1 à 3,2 THz. Cette trace THz est l'exemple typique des traces THz de référence (se propageant dans le vide) utilisé dans la spectroscopie THz des matériaux étudiés dans cette thèse.

## 2.3 Spectroscopie pompe-optique sonde-THz (POST) résolue dans le temps

La spectroscopie pompe-optique sonde-THz résolue en temps permet de mesurer la photoconductivité  $\Delta\sigma(t)$  de matériaux photo-excités par une impulsion laser femtoseconde. Les deux types de porteurs contribuent à la photoconductivité, et lorsque le transitoire du champ laser est complètement absorbé par le matériau,  $\Delta\sigma(t) = \mu_e\Delta n_e(t) + \mu_t\Delta n_t(t)$  avec  $n_e(n_t)$  la densité des électrons (trous) en excès. Les mesures de spectroscopie térahertz résolue en temps, qui se font sur le même montage que celui du POST permet cette fois de mesurer la photoconductivité résolue en fréquence.

### 2.3.1 Principe de la spectroscopie POST

Le principe de la spectroscopie pompe-optique sonde THz repose sur l'utilisation de deux types d'impulsions, dont l'une peut être décalée temporellement par rapport à la deuxième. Des photoporteurs sont générés par une impulsion pompe dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du matériau étudié. La figure 2.4 (a) illustre le mode d'opération des mesures POST. L'impulsion optique et la sonde THz sont orientées colinéairement sur la surface du matériau. Pour des signaux  $\Delta T(t)/T = (T_p - T_{sp})/T_{sp} \leq 10\%$ , on peut montrer que ces signaux sont directement

proportionnel à  $\Delta\sigma(t)$ <sup>1</sup> [34]. Dans cette thèse, les mesures POST ont été réalisées avec une pompe optique de 60 fs centrée autour de 400 nm ou de 800 nm. Le profil temporel de  $\Delta T(t)/T$  est obtenu en faisant varier le délai  $t'$  entre la pompe et la sonde THz grâce à une ligne à délai.

La figure 2.4 (b) montre les principaux mécanismes physiques qui se produisent suite à l'excitation de porteurs en excès par une impulsion laser dont l'énergie est supérieure au gap du matériau. Le transitoire de la pompe  $P(t)$  induit une génération rapide des porteurs en excès. Lorsque l'énergie de la pompe est suffisamment élevée, il est possible qu'une partie des électrons chauds soit pompée dans une vallée satellite. Les électrons chauds se refroidissent vers le bas de la bande de conduction (B.C.) tandis que les trous en excès font de même vers le haut de la bande de valence (B.V.). Les photo-électrons (photo-trous) de la B.C. (B.V.) se désexcitent pendant une durée caractéristique correspondant à leur temps de vie.

Dans les semi-conducteurs, les mécanismes de désexcitations majeurs sont la capture des photoporteurs, la recombinaison bande à bande, la recombinaison de type Auger et la recombinaison de surface. La capture des photoporteurs se fait par des états de pièges situés dans le gap du semi-conducteur. Elle est généralement associée à la recombinaison dite de Shockley-Read-Hall qui prédit un temps de capture constant et inversement proportionnel à la densité des défauts (états de pièges) du matériau [53, 54]. Toutefois, la capture des électrons peut aussi s'effectuer par des pièges saturables et, dans ce cas, le temps de capture peut augmenter jusqu'à un seuil lorsque tous les pièges sont saturés [12, 28, 55]. La recombinaison bande à bande est la recombinaison d'un photo-électron de la B.C. avec un photo-trou de la B.V. La recombinaison radiative s'opère généralement avec l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à l'énergie de la bande interdite du matériau. La recombinaison Auger est le processus non-radiatif par lequel un électron dans la B.C. transfère son énergie à un autre électron et se recombine avec un trou. Le processus Auger est ultra-rapide : il se manifeste généralement à très forte fluence laser et le temps de recombinaison caractéristique diminue avec la fluence laser augmente [33]. La recombinaison de surface se produit généralement dans des structures où le ratio surface-sur-volume est important. Dans ce cas, ce sont des centres de recombinaison proches de la surface des nanostructures qui agissent comme des sites de capture des

---

1.  $T_p$  et  $T_{sp}$  représentent les fonctions de transfert de l'impulsion THz transmise avec et sans la pompe optique, respectivement

photoporteurs. La vitesse de recombinaison des photoporteurs en surface dépend alors de la densité surfaciques des pièges et mais aussi de la surface effective où ces pièges sont présents. Dans les nanofils, la recombinaison de surface a pour effet général de réduire le temps de vie des photoporteurs en comparaison au temps de vie de ces derniers dans le volume [13, 56].

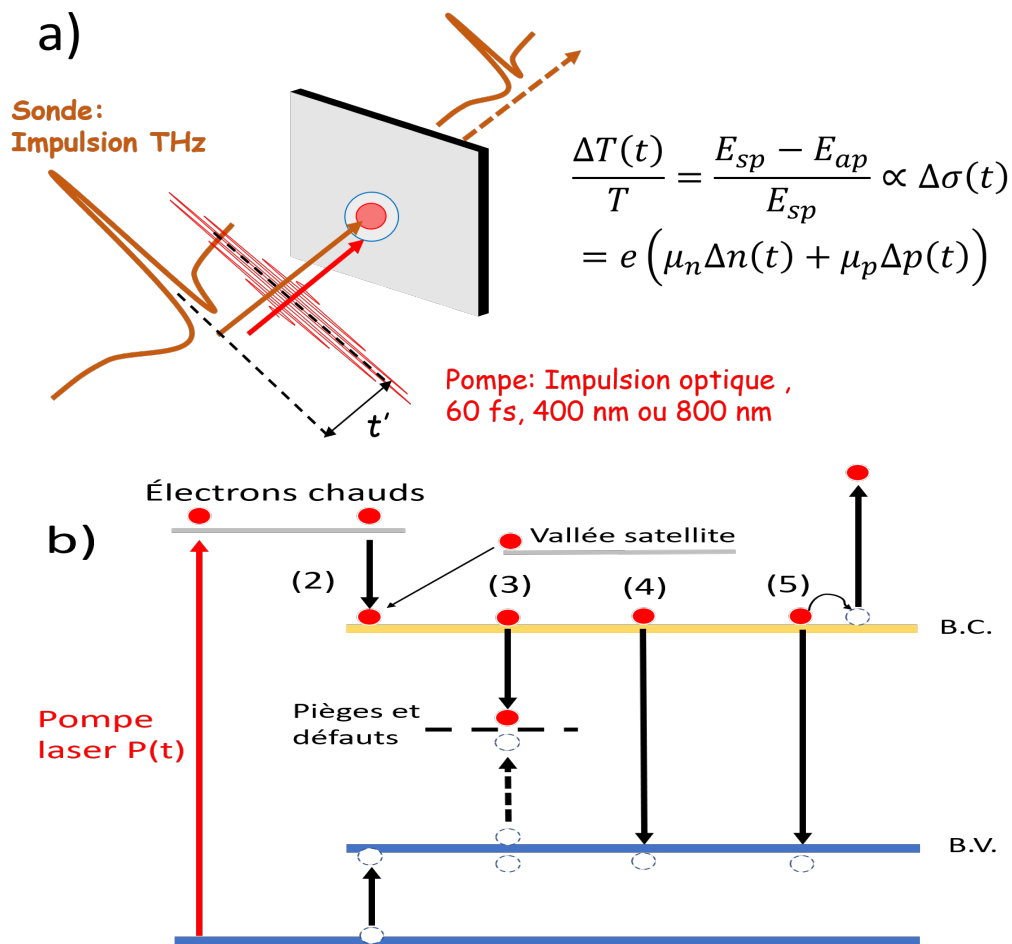


FIGURE 2.4 – (a) Principe de la spectroscopie pompe-optique sonde-THz.  $E_{ap}(E_{sp})$  représentent l'impulsion THz transmise à travers de l'échantillon avec (sans) la pompe. (b) Dynamique des photoporteurs suite à une pompe optique au-delà du gap : (2) refroidissement des électrons chaud, (3) capture des photoporteurs par des pièges et des défauts, (4) recombinaison bande-à-bande, (5) recombinaison Auger.

### 2.3.2 Extraction de la photoconductivité

L'excitation d'un échantillon par une pompe optique crée des photoporteurs à une épaisseur  $d$  correspondant à la longueur de pénétration dans le matériau. En considérant le cas d'une couche posée sur un substrat, alors le facteur de transmission du substrat peut s'exprimer comme [34] :

$$t = \frac{2}{1 + n_s + Z_0 d \Delta \sigma'} \quad (2.12)$$

où  $n_s$  est l'indice de réfraction du substrat et  $Z_0$  l'impédance du vide. Le facteur de transmission du vide vers la couche étudiée avec pompe ( $t_p$ ) et sans pompe ( $t_{\text{ref}}$ ) ainsi que le coefficient de transfert du substrat vers la face arrière ( $t_s$ ) doivent être pris en considération dans la modélisation de la transmission au travers de l'échantillon,

$$\frac{E_p}{E_{\text{ref}}} = \frac{t_p t_s E_i}{t_{\text{ref}} t_s E_i} = \frac{t_p}{t_{\text{ref}}}, \quad (2.13)$$

$$= \frac{1 + n_s}{1 + n_s + Z_0 d \Delta \sigma'}. \quad (2.14)$$

Sachant que  $\frac{t_p}{t_{\text{ref}}}$  est une fonction complexe et en posant  $\Delta \sigma = \Delta \sigma_1 + i \Delta \sigma_2$ , la partie réelle et imaginaire de la photoconductivité peuvent s'obtenir à partir de l'équation [34] :

$$\Delta \sigma_1 = \frac{1 + n_s}{Z_0 d} \left( \text{Re} \left[ \frac{E_{\text{ref}}}{E_p} \right] - 1 \right), \quad \Delta \sigma_2 = \frac{1 + n_s}{Z_0 d} \text{Im} \left[ \frac{E_{\text{ref}}}{E_p} \right] \quad (2.15)$$

L'analyse de la photoconductivité peut se faire à partir du modèle approprié de transport décrit dans la section 1.3.2. Par ailleurs, il est aussi possible d'étudier l'influence du substrat sur les propriétés de transport du matériau.

### 2.3.3 Montage expérimental

Le montage de spectroscopie THz dans le domaine temporel peut être reconfiguré en celui de POST par l'ajout d'un faisceau pompe et d'une seconde ligne à délai entre la pompe et la sonde. Dans le cadre de cette thèse, un second montage expérimental schématisé dans la figure 2.5 est utilisé pour les mesures POST. Le

montage POST est couplé à un amplificateur régénératif Ti :saphir qui délivre des impulsions laser d'environ 60 fs centrées à 800 nm, à une fréquence de répétition de 1 kHz. Le faisceau laser de sortie est polarisé linéairement et divisé en trois faisceaux : (i) un faisceau de pompe utilisé pour injecter des photoporteurs dans l'échantillon, un faisceau d'excitation utilisé pour générer le faisceau de la sonde THz, et (iii) un faisceau sonde orienté colinéairement au faisceau THz. Un cristal non-linéaire de  $\text{LiO}_3$  est utilisé pour générer la seconde harmonique de la pompe dans le proche infrarouge. Les impulsions de la sonde THz sont générées par rectification optique des impulsions d'excitation dans un cristal de ZnTe de 0,5 mm d'épaisseur. La cellule de détection est identique à celle du montage de spectroscopie d'absorption illustré dans la section 2.2.2. Le faisceau pompe et le faisceau THz sont orientés colinéairement à la surface de l'échantillon. Toutefois, le faisceau THz est focalisé sur un spot de diamètre de 2.7 mm (valeur à  $1/e^2$ ) inférieure au diamètre du spot de la pompe. Cette précaution permet à toute l'impulsion THz d'interagir avec les photoporteurs générés par la pompe.

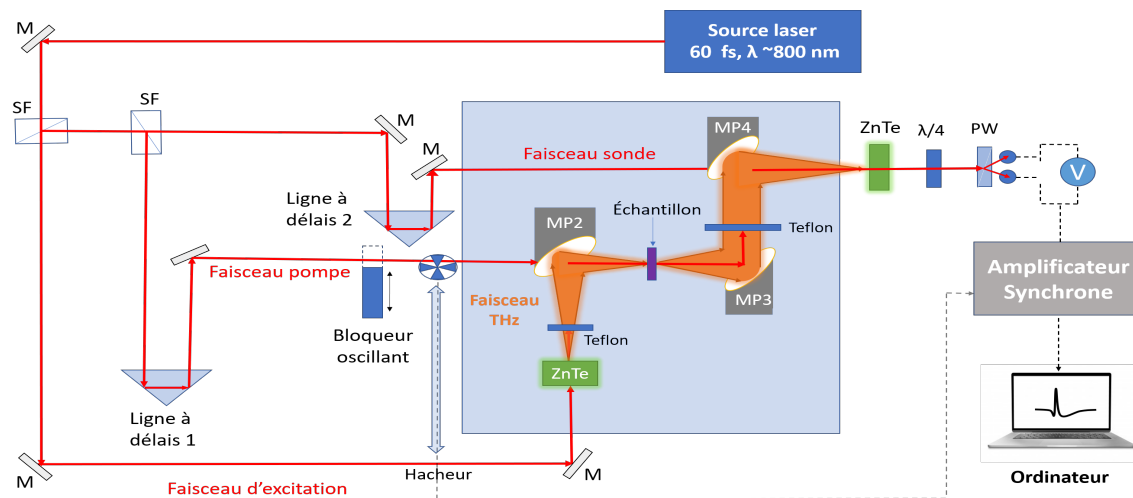


FIGURE 2.5 – Montage expérimental des mesures POST. Le signal  $\Delta T(t)/T$  est obtenu en hachant la pompe. Les impulsions THz transmises à travers l'échantillon avec et sans pompe sont mesurées en hachant le faisceau d'excitation.

Les mesures de POST sont obtenues à l'aide des lignes à délai 1 (pour la pompe) et 2 (pour le faisceau sonde). Le signal  $\Delta T(t)/T$  est obtenue en hachant la pompe à 455 Hz. La mesure des traces THz avec et sans pompe à partir desquelles est

extraite la photoconductivité résolue en fréquence est obtenue en hachant le faisceau d'excitation du cristal ZnTe à la même fréquence. Dans cette configuration, un programme de contrôle permet d'osciller un bloqueur de faisceau pour les mesures avec et sans pompe.

## 2.4 Validation des différents modèles utilisés

### 2.4.1 Validation des modèles d'extraction pour l'indice de réfraction complexe

#### Cas d'un échantillon optiquement épais

On définit un échantillon *optiquement épais* si les échos de l'impulsion THz dans l'échantillon sont séparés les uns des autres. Le signal THz détecté atteint le zéro entre deux impulsions et il est possible d'obtenir la trace temporelle de la première l'impulsion THz. Pour un diélectrique placé dans le vide, le terme  $R_{FP}(\omega) = 1$  dans l'équation 2.11 et le modèle de la fonction de transfert dans l'équation 2.10 prend la forme simplifiée :

$$T(\omega) = \frac{4\tilde{n}_s}{(1 + n_s)^2} \cdot \exp \left[ -i(\tilde{n}_s - 1) \frac{\omega d}{c} \right], \quad (2.16)$$

Ainsi, en tenant compte que  $T(\omega) = E_s(\omega)/E_{ref}(\omega) = |T(\omega)| \exp(i\phi(\omega))$ , l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption peuvent être obtenu par les relations

$$n_s(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} \phi(\omega), \quad (2.17)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left[ \frac{4n_s(\omega)}{(1 + n_s(\omega))^2 |T(\omega)|} \right], \quad (2.18)$$

La figure 2.6 (a)-(b) illustre le profil de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption d'une série d'échantillons de GaAs semi-isolant (SI) obtenus à partir des équations 2.17 et 2.18. Pour les échantillons de GaAs SI implanté et non-implanté et du GaAs SI et haute résistivité, la faible variation de  $n(\omega)$  et le niveau bas de  $\alpha(\omega)$  sur la gamme 0,4-2,5 THz sont cohérents avec la nature diélectrique du GaAs

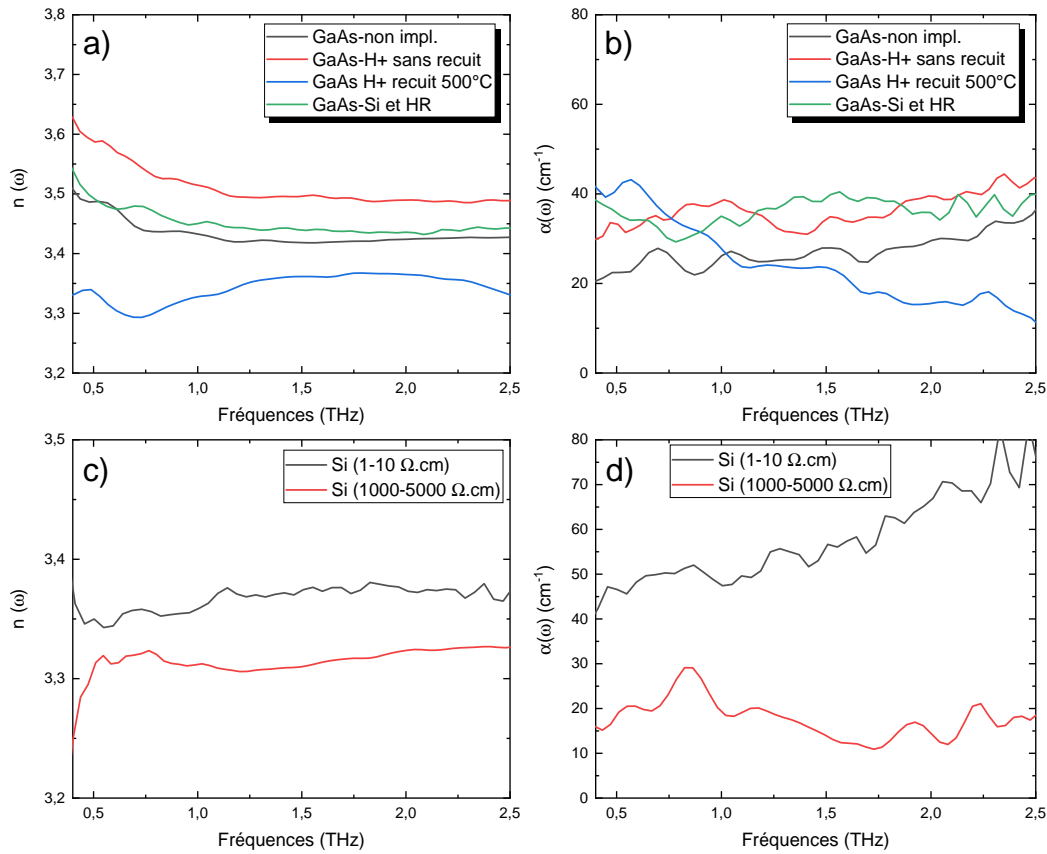


FIGURE 2.6 – Indice de réfraction réel et coefficient d'absorption pour : une série de substrats de GaAs et de Si. Les courbes en (a) et (b) montrent respectivement l'influence de l'implantation et du recuit post-implantation sur l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du GaAs. Les courbes en (c) et (d) montrent l'effet de la résistivité sur les mêmes propriétés diélectriques dans le Si.

dans la gamme du THz [57]. Le recuit thermique du substrat de GaAs implanté avec des  $\text{H}^+$  pendant 20 min semble diminuer légèrement l'indice de réfraction et modifier le comportement du coefficient d'absorption à haute fréquence. La figure 2.6 (c)-(d) montre également le caractère diélectrique des substrats de Si. Toutefois, l'augmentation de la résistivité diminue l'indice de réfraction et augmente le coefficient d'absorption, tel qu'attendu dans ce type de matériau.



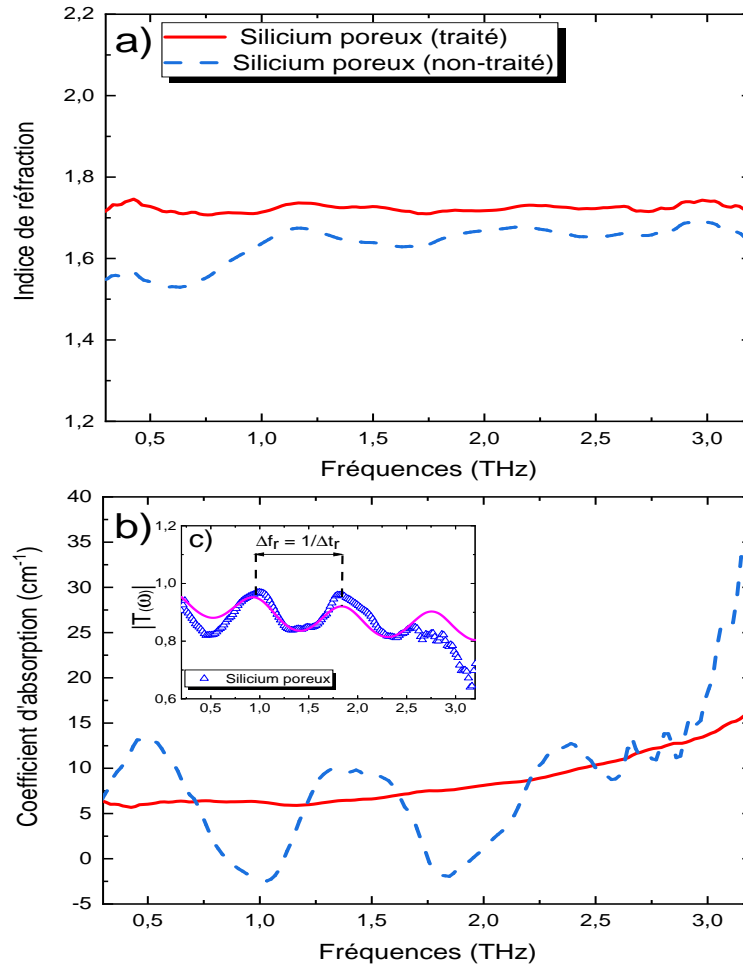


FIGURE 2.7 – Profil spectral de (a) l'indice de réfraction, (b) le coefficient d'absorption et, (c) la fonction de transfert. Le traitement du signal correspond au filtre numérique des franges d'interférence de Fabry-Pérot dans un échantillon optiquement fin.

### Cas d'un échantillon optiquement fin

Dans le cas d'un échantillon dit *optiquement fin*, le délai  $\Delta t_r$  entre chaque écho est très court de sorte que tous les échos sont contenus dans l'impulsion principale. Le terme  $R_{FP}(\omega)$  est conservée dans l'expression de  $T(\omega)$  et l'extraction de l'indice de réfraction complexe requiert un traitement numérique pour l'annulation des franges d'interférence dans la composante spectrales de  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$ . Un programme d'annulation des franges d'interférence Fabry-Pérot a été conçu en cours de ce projet. Ce programme est fondé sur un algorithme de minimisation de  $\Delta T(\omega) = |T_{exp}(\omega) - T_{th}(\omega)|$  initialement développé par *Duvillaret et al.* [52] et

récemment optimisé par *Taschin et al.* [58]. Les détails de cet algorithme sont illustrés dans l'annexe A.2. Cette méthode a également l'avantage de déterminer l'épaisseur des échantillons avec une meilleure précision qu'une mesure manuelle.

Les figures 2.7 (a) et 2.7 (b) illustrent le profil spectral de l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption d'une membrane libre de silicium poreux. Son épaisseur  $d=120 \mu\text{m}$  est mesurée à partir des images obtenues de la microscopie électronique à balayage. La membrane libre de silicium poreux est optiquement fine. Les franges d'interférence Fabry-Pérot apparaissent comme des oscillations dans le spectre de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption obtenus à partir des équations 2.17 et 2.18. La correction numérique des franges d'interférence permet de lisser ces spectres. La courbe rouge de la figure 2.7 (c) représente le spectre de la fonction de transfert  $T_{\text{exp}}(\omega)$  obtenue des traces THz et la fonction théorique  $T_{\text{th}}(\omega)$  prédit par le coté droit de l'équation 2.10. La mesure de la fréquence d'oscillation  $\Delta f_r = 1/\Delta t_r$  et de  $\Delta t$  à partir des traces temporelles THz permet de déduire l'épaisseur exacte de l'échantillon même si ce dernier est optiquement fin. La valeur numérique de l'épaisseur de la membrane de silicium poreux est de  $92 \pm 3 \mu\text{m}$ .

## 2.4.2 Validation du modèle d'extraction de la conductivité

Dans les matériaux conducteurs (métaux et semi-conducteurs dopés), la présence de charges libres rend le matériau très absorbant de sorte que les échos ont une amplitude négligeable devant l'impulsion principale transmise à travers l'échantillon. Dans ce cas, le terme  $R_{\text{FP}}(\omega) = 1$  quelque soit l'épaisseur optique du matériau, mais il faut tenir compte du substrat dans la fonction de transfert. Quelques lignes de développement analytique donnent le résultat, suivant :

$$|T(\omega)| = \frac{2^{-\frac{k\omega d}{c}} \sqrt{k^2 + n^2} \sqrt{k_s^2 + (1 + n_s)^2}}{\sqrt{k^2 + (1 + n)^2} \sqrt{(k + k_s)^2 + (1 + n_s)^2}}, \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \phi(\omega) = & \arctan\left(\frac{k}{n}\right) + \arctan\left(\frac{k_s}{1 + n_s}\right) \\ & - \arctan\left(\frac{k}{1 + n}\right) - \arctan\left(\frac{k + k_s}{n + n_s}\right) \\ & + \frac{\omega d(n - 1)}{c}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

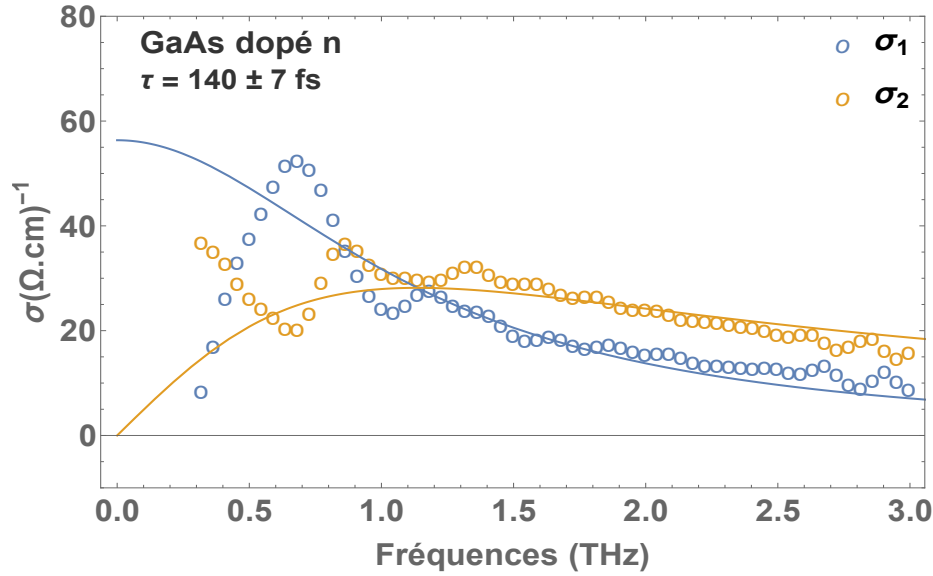


FIGURE 2.8 – Conductivité complexe d’un substrat de GaAs dopé n de 20  $\mu\text{m}$  d’épaisseur. Les lignes pleines représentent les courbes d’ajustement des courbes expérimentales selon le modèle de Drude, voir l’équation 1.28.

où  $n$  et  $k$  représentent la partie réelle et imaginaire de l’indice de réfraction complexe de la couche, respectivement. La résolution numérique des équations 2.19 et 2.20 permet de déduire  $n(\omega)$  et  $\alpha(\omega)$ . Grâce aux identités 1.21 et 1.22, la conductivité complexe peut être déduite de  $n(\omega)$  et  $\alpha(\omega)$ .

La figure 2.8 montre les courbes de conductivité d’un substrat commercial de GaAs dopé n de 20  $\mu\text{m}$  d’épaisseur. Les composantes  $\sigma_1(\omega)$  et  $\sigma_2(\omega)$  du substrat de GaAs sont déterminées par les équations 1.21 et 1.22. Les courbes de conductivité sont relativement bien reproduites avec le modèle de Drude 1.28. En considérant la masse effective du GaAs à  $m=0,067m_0$ , le temps de relaxation de l’impulsion déduit des courbes d’ajustement est de  $\tau = 140 \pm 8$  fs. La concentration des porteurs libres est de  $9,6 \pm 0,1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  dans le GaAs dopé est du même ordre de grandeur que la marge de  $3-6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  donnée par le fabricant.

### 2.4.3 Validation du modèle de photoconductivité

La figure 2.9 présente les courbes de photoconductivité d’une couche cristalline d’InGaAs cru sur un substrat d’InP. Les courbes expérimentales de  $\Delta\sigma_1$  et  $\Delta\sigma_2$  sont

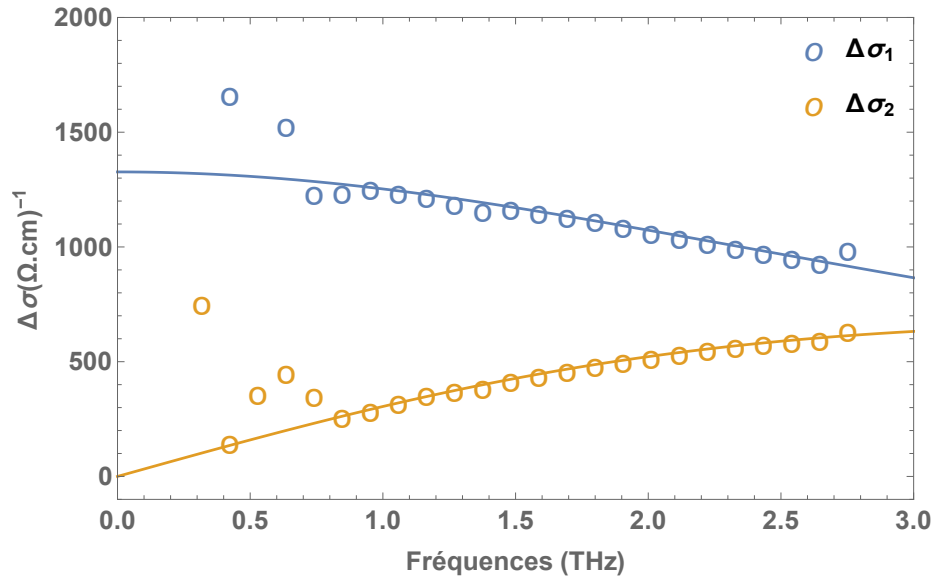


FIGURE 2.9 – Photoconductivité dans une couche cristalline d’InGaAs.

obtenues à partir de l’équation 2.15 et les courbes d’ajustement correspondantes sont fait avec le modèle de Drude. En utilisant la valeur de la masse effective électronique de  $m^*=0,041m_0$ , le temps de relaxation de l’impulsion  $\tau=38\pm 8$  fs et la densité des photoporteurs injectés  $N=5\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . La densité des photoporteurs extraite des courbes d’ajustement est cohérente avec la valeur estimée de  $2\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à partir de la fluence laser estimée. Il est à noter que comme la longueur de pénétration de la pompe à 800 nm est inférieure à l’épaisseur des matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse, alors l’indice de réfraction du substrat  $n_s$  dans l’équation 2.15 devient l’indice du matériau photoexcité. Le bon accord entre la valeur de la densité des photoporteurs estimée expérimentalement et celle déduite à partir du modèle de Drude permet de valider le modèle d’extraction de la photoconductivité.

## 2.5 Conclusion

La spectroscopie THz dans le domaine temporel et la spectroscopie POST sont des méthodes expérimentales pertinentes pour l'étude des propriétés diélectriques des semi-conducteurs intrinsèques et pour l'étude du transport de charges dans les matériaux conducteurs. La configuration en mode transmission des différents montages expérimentaux nécessite une modélisation adéquate de la transmission des impulsions THz pour déterminer les grandeurs physiques d'intérêt. L'application de ces différents modèles de transmission à l'étude d'échantillon de GaAs et de Si déjà connus nous a permis de retrouver les résultats attendus. Cette approche permet ainsi de valider la méthodologie de travail à utiliser dans l'analyse de structures semi-conductrices beaucoup plus complexes.

## Chapitre 3

# Propriétés structurelles, optiques et térahertz des nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés

### 3.1 Avant-propos

Le silicium est l'un des semi-conducteur les plus utilisés dans l'électronique de part son abondance dans la croûte terrestre. Le silicium possède une structure cristalline de type diamant. Le silicium est aussi facile à doper (n ou p), ce qui modifie ses propriétés électroniques. À température ambiante, le silicium possède une densité intrinsèque des porteurs de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . La mobilité électronique est de  $1400 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et la mobilité des trous de  $450 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  [3]. Ces valeurs de la mobilité diminuent avec le dopage à environ  $100 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  ( $\sim 50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) pour les électrons (trous) pour des densités des donneurs (accepteurs) de l'ordre  $10^{19}$ - $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La figure 3.1 illustre la structure de bande du silicium. À 300 K, le gap indirect du silicium est de 1.12 eV et la masse effective des photoporteurs dans la bande de conduction (valence) est de  $0.26m_0$  ( $0.81m_0$ ), où  $m_0$  est la masse d'un électron [3]. Le silicium poreux est une forme de silicium ayant une structure d'éponge constituée d'un réseau de pores incrusté dans une matrice de nanocristallites de silicium. La découverte du silicium poreux remonte aux années 1960 avec la formation des

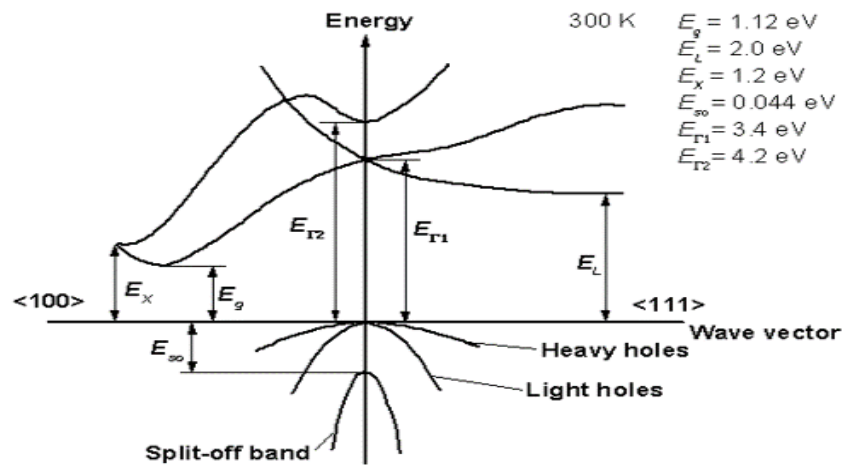


FIGURE 3.1 – Structure de bande du silicium. Figure tirée de [3]

premières membranes libres par gravure électrochimique de silicium dopé, mais leur intérêt particulier pour l'optique et la photonique verra le jour vers 1990 avec les premières observations de photoluminescence à température ambiante [59, 60]. Il est démontré que la photoluminescence du silicium résulte du confinement quantique de photoporteurs dans les nanocristallites de silicium [60, 61]. Ainsi, il devient possible de moduler la bande de luminescence sur tout le spectre du visible en faisant varier la taille moyenne des nanocristallites durant la fabrication, typiquement de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Les liaisons de surface ont aussi un rôle majeur dans la photoluminescence [59, 61, 62]. En effet, les liaisons pendantes ainsi que les liaisons Si-H formées dès la croissance évoluent généralement vers des oxydes de silicium beaucoup plus stables qui affectent l'énergie et l'intensité des radiations émises par les membranes poreuses. Par ailleurs, certaines études démontrent aussi que la passivation naturelle des surfaces modifie profondément les propriétés diélectriques du silicium poreux. Le silicium poreux "frais" (non passivé) est très absorbant dans la gamme du térahertz du fait de la présence des dopants contenus dans les nanocristallites de silicium. Toutefois, avec le vieillissement l'on observe une variation graduelle du caractère absorbant des membranes poreuses vers un profil diélectrique [63]. Cette évolution est souvent

attribuée au confinement diélectrique des dopants par la couche d'oxyde recouvrant les nanocristallites de silicium[64]. De ces études, il ressort que le silicium poreux présente une forte interdépendance de ses propriétés structurales, optiques et diélectriques. C'est notamment cette interdépendance qui attisa l'intérêt du groupe graphène du 3IT<sup>1</sup> à concevoir de nouveaux nanocomposites à base de silicium poreux et de graphène.

Les nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés sont des nanocomposites constitués d'une membrane de silicium mésoporeux dont la surface spécifique est recouverte d'une coquille de quelques couches de graphène. Les premières études sur ces nanocomposites révèlent que la coquille graphénisée offre aux nanocomposites des propriétés thermomécaniques très intéressantes, notamment une grande flexibilité compatible avec la croissance épitaxiale de cristaux cubiques jusqu'à 0.9% de désaccord de réseau et une stabilité thermique à très haute température [65, 66]. Toutefois, au meilleur de notre connaissance, aucune étude jusqu'ici n'a été faite sur l'influence de la coquille de graphène sur les propriétés optiques et diélectriques dans ces nanocomposites. L'étude de ces nanocomposites par les techniques de spectroscopie THz est pionnière : elle permettra d'une part d'établir les propriétés diélectriques et optiques des nanocomposites inconnues jusqu'à présent, et d'autre part identifier leurs applications potentielles.

Cet article se consacre à l'étude de l'influence des conditions de fabrication (revêtement de la coquille graphénisée et effet de la température) sur les propriétés structurales, optiques et diélectriques des nanocomposites.

### Auteurs et affiliations

- Défi Junior Jubgang Fandio : candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Département de physique.
- Stéphanie Sauze : candidate au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.
- Abderraouf Boucherif : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.

---

1. Institut Interdisciplinaire d'Innovation et de Technologie, Université de Sherbrooke



- Richard Arès : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.
- Denis Morris : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Département de physique.

**État de l'acceptation :** Version publiée le 13 novembre 2019, reproduite en vertu de la license accès libre **CC BY-NC 3.0**.

**Revue :** *Nanoscale Advances*, 2020, 2, 340-46, DOI : <https://doi.org/10.1039/C9NA00502A>.

**Titre français :** Propriétés structurales, optiques et térahertz des nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés.

**Contribution au document** Pour cette étude, j'ai effectué toutes les caractérisations structurales et optiques. Les échantillons et les images de microscopie électronique par balayage (MEB) ont été fournies par nos collaborateurs du 3IT. Toutefois, j'ai effectué l'analyse des résultats et rédigé l'ébauche de l'article.

Cet article a permis de mieux comprendre le lien entre propriétés structurales, les propriétés optiques et les propriétés diélectriques des membranes de silicium poreuses graphénisées. Les principaux apports de cet article à la connaissance s'illustrent par les points suivants :

- Les images MEB indiquent que le revêtement de graphène dans ces nanocomposites stabilise thermiquement la structure mésoporeuse. Les mesures de spectroscopie Raman révèlent une augmentation du nombre de défauts dans le revêtement de graphène à couche restreinte, ainsi qu'un stress induit sur les nanocristallites de silicium par la présence de ce revêtement.
- Les mesures de spectroscopie THz le domaine temporel montrent que la coquille de graphène modifie les propriétés diélectriques des membranes mésoporeuses. À partir d'une théorie de milieu effectif, la fraction de remplissage de carbone et la porosité de chaque membrane étudiée sont déterminées.

L'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de ces membranes augmentent progressivement avec la température de dépôt du revêtement et nous avons identifié une température seuil de 900 °C au-dessus de laquelle ces propriétés diélectriques se détériorent considérablement.

- Les mesures de photoluminescence démontrent également une augmentation drastique du nombre de centres de recombinaison non-radiative à la surface des nanocristallites de silicium lorsque la température de dépôt de la coquille de graphène augmente. Pour les membranes graphénisées, les spectres PL révèlent également la présence de deux nouvelles bandes d'émission étroites à 2,11 et 2,14 eV. Nos résultats suggèrent que ces bandes sont associées à la recombinaison radiative des porteurs / excitons dans une couche mince de  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  présente aux interfaces Si/graphène.

Ces résultats peuvent guider l'optimisation des conditions de fabrication des nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés afin de réduire la densité des défauts d'interfaces. Cette étape franchie faciliterait le développement d'une nouvelle génération de matériaux optoélectroniques intéressants en terme de qualité et de coût de production.

**Résumé en français** Nous étudions les propriétés structurales, optiques et térahertz des nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés en utilisant la spectroscopie Raman, la spectroscopie térahertz et la photoluminescence. Les nanocomposites sont constitués d'une membrane libre de silicium mésoporeux dont les surfaces externes et poreuses sont recouvertes d'un fin revêtement de quelques couches de graphène. Les résultats montrent une stabilisation de la morphologie du silicium mésoporeux avec le revêtement de graphène. Dans la bande du térahertz, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption augmentent avec la température de dépôt du graphène. Quatre bandes dans la gamme 1,79 - 2,2 eV émergent des spectres de photoluminescence des nanocomposites. Il est démontré que les larges bandes centrées à 1,79 eV et 1,96 eV proviennent de nanocristallites de silicium de différentes tailles. Les bandes plus étroites situées à 2,11 eV et 2,14 eV pourraient être liées à une couche mince de SiC située à l'interface silicium/carbone.

# Structural, optical and terahertz properties of graphene-mesoporous silicon nanocomposites

D. J. Jubgang Fandio, S. Sauze, A. Boucherif, R. Arès and D. Morris

**Abstract** We investigate the structural, optical and terahertz properties of graphene-mesoporous silicon nanocomposites using Raman, terahertz time-domain and photoluminescence spectroscopy. The nanocomposites consist of a free-standing mesoporous silicon membrane with its external and pore surfaces coated with few-layer graphene. Results show a stabilization of the porous silicon morphology by the graphene coating. The terahertz refractive index and absorption coefficient were found to increase with graphene deposition temperature. Four bands in the 1.79 - 2.2 eV range emerge from the PL spectra of the nanocomposites. The broad bands centered at 1.79 eV and 1.96 eV were demonstrated to originate from Si nanocrystallites of different sizes. The narrower bands at 2.11 eV and 2.14 eV could be related to a thin SiC film at the Si/C interface.

## 3.2 Introduction

Porous silicon has attracted significant attention in diversified fields including biological and chemical sensing [64, 67, 68, 69], high resolution electronic microsystems [64, 70], energy storage technology [71, 72] as well as photonics [4, 33, 59, 62, 73, 74, 75, 76, 77, 78]. One of the major interests of porous silicon is related to the ability to modify its properties via the control of its fabrication process that subsequently affect the size, depth and orientation of pores. Its large surface-to-volume ratio provides an excellent environment to host liquid or gas molecules as functionalization groups. The silicon substrate doping, its crystal orientation and the anodization current are key parameters determining the porous silicon structure. In return, the Si crystallites morphology plays an important role on the electronic transport as well as the optical and structural properties of porous silicon [64]. In

particular, pioneer works[59, 60, 64, 76] highlight intense room-temperature photoluminescence of porous silicon in the whole visible spectrum, as the dimensions of the silicon crystallites decrease to nanometric scales.

Mesoporous silicon (mPSi) is the form of porous silicon with pores size ranging from 2 to 50 nm. Because the pore sizes lie in the same range as the crystallite dimensions, the porous network can serve as a template for growing nanostructures. This advantage was used in previous works boucherif, Gitanjali2018 to synthesize a new type of porous silicon nanocomposites named graphene-mesoporous silicon nanocomposites (GPSi-nCs). These nanocomposites consist of a free-standing mesoporous silicon membrane whose external and pore surface is covered with few-layer graphene coating by thermal carbonization. It was shown that this graphene coating enhanced significantly the mechanical flexibility of the porous silicon matrix and thermally insulated the porous structure against extreme temperatures as high as 1050°C [66]. The carbonization of porous silicon was also shown to stabilize the surface chemistry by replacement of terminal Si-H bonds with much more stable Si-C bonds [79]. The stable chemical properties of these nanostructures as well as the possibility to functionalize their surface with organic or biological molecules make them attractive for optical sensing and optoelectronic applications [79, 80, 81]. However, to the best of our knowledge, no investigation have yet reported the impact of the graphene coating on the optical as well as the terahertz (THz) properties of GPSi-nCs.

In this work, we report the study of GPSi-nCs structural, optical and THz properties using Raman, THz time-domain and photoluminescence (PL) spectroscopy. Results demonstrate the stabilization of the nanocomposite morphology with the graphene coating and a strong dependence of the nanocomposites THz dielectric properties with graphene deposition temperature. PL spectra revealed a broad emission at 1.75 eV in mPSi and a series of four bands at higher energies in GPSi-nCs. We suggest a credible interpretation for the origin of each emission band.

### 3.3 Samples preparation and characterization

GPSi-nCs consist of a mPSi free-standing membrane whose pore and external surface is covered with graphene. The mPSi free-standing membranes were fabricated by electrochemical etching of highly p-doped ( $0.01 - 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ ) Si (100) substrate placed into a single bath cell filled with hydrofluoric acid (49%) and ethanol 1 :1 (v/v) and processed following a protocol described in detail elsewhere[65]. A  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  pulsed current density was used during anodization. In order to detach the porous layer from the mother wafer, the first electrolyte was replaced by a diluted solution made up of hydrofluoric acid (49%) and ethanol 1 :3 (v/v). A  $220 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  current density was used to release the mPSi membrane from the mother wafer. A graphene coating was formed on mPSi specific surface using a Chemical Vapor Infiltration (CVI) process. First, the furnace was purged with argon to limit the formation of native oxides within the mPSi matrix. Next, the deposition was performed via an infiltration step realized at  $100^\circ \text{C}$  for 40 min with a continuous flow of argon, hydrogen and acetylene. Finally, the temperature was increased, and deposition occurred for 40 min. In this work, samples were produced at four graphene deposition temperatures :  $750^\circ \text{C}$ ,  $800^\circ \text{C}$ ,  $850^\circ \text{C}$  and  $920^\circ \text{C}$ . Fig. 4.1 shows a schematic of the GPSi-nCs preparation process. Thermally annealed (TA) mPSi samples were also produced for reasons discussed in the following sections. The annealing phase was achieved at  $750^\circ \text{C}$ ,  $850^\circ \text{C}$  and  $880^\circ \text{C}$  respectively under argon atmosphere to prevent oxidation of uncarbonized mPSi membranes. Cross-sectional observations using scanning electron microscopy (Zeiss LEO Supra 1530 VP microscope) was used to evaluate the morphology of our mesoporous structures.

Micro-Raman measurements were made at room temperature using a He-Ne laser at  $632.8 \text{ nm}$  in the backscattering geometry. The laser power was kept constant at  $\sim 1.3 \text{ mW}$  and a  $50\times$  microscope objective focused the laser beam on a  $3 \mu\text{m}$  spot diameter on the surface of the sample. The scattered light was directed towards a Labram-800 Raman spectrometer and detected using a nitrogen-cooled charge coupled device (CCD).

The THz time-domain spectroscopy (TDS) setup was coupled to a Ti :sapphire oscillator that delivers 70 fs laser pulses at a 82 MHz repetition rate. The wavelength of the laser pulses was centered at  $790 \text{ nm}$ . THz radiation was emitted using a

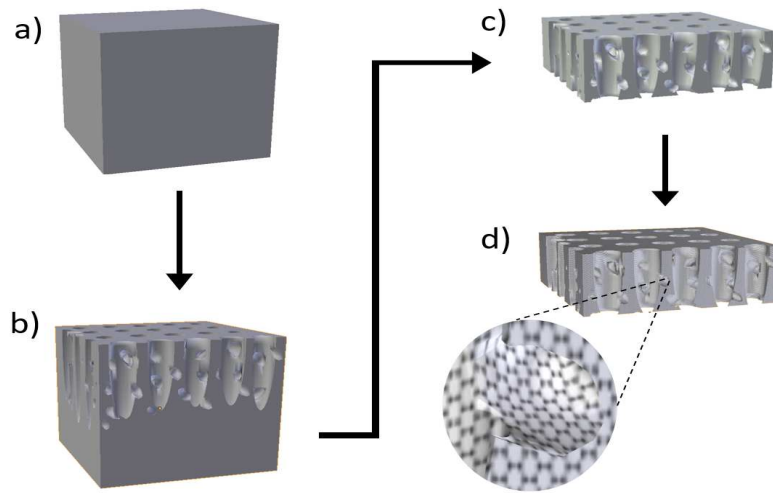


FIGURE 3.2 – Schematic of sample preparation process : (a) p-doped bulk silicon, (b) mesoporous silicon on bulk silicon after electrochemical etching, (c) free-standing mesoporous silicon membrane detached from mother substrate, (d) graphene-mesoporous silicon nanocomposites.

semi-insulating GaAs photoconductive antenna triggered by short laser pulses. The excitation beam was chopped at 1350 Hz. The THz pulses transmitted through the test sample was detected by electro-optic sampling in a 0.5-mm-thick ZnTe crystal. The probing beam was polarized parallel to the THz beam and the electro-optic signal was measured using a lock-in amplifier. All THz measurements were done at room temperature in a water vapor free environment.

Photoluminescence measurements were carried out at room temperature using a 1 m-spectrometer (SPEX model) equipped with cooled photomultiplier tube (Hamamatsu R2658 model). A 532 nm semiconductor laser diode providing  $\sim 20$  mW was used as an excitation source and the excitation beam was focused onto the sample surface on a spot diameter of  $\sim 100$   $\mu\text{m}$ . The PL signals were recorded using a modulated excitation beam at 300 Hz and a lock-in detection.

## 3.4 Results and discussions

### 3.4.1 Structural characterization

Fig. 3.3 shows scanning electron microscopy (SEM) cross-sectional images of free-standing mPSi, TA mPSi and GPSi-nCs samples. The average nanocrystallites size and pore diameters were estimated to 6 nm and 17 nm, respectively. The micrographs provide clear evidence of modified surface morphology after thermal annealing process. The surface irregularities are due to fluctuations in the shape and size of the nanocrystallites. Mesoporous materials have very large specific surface compared to bulk. A large portion of atoms in mesoporous compounds are surface atoms with significantly higher mobility at high temperatures compared to bulk atoms [82]. Therefore, thermal annealing allows the diffusion of atoms on the surface and promotes the formation of larger nanocrystallites. However, the morphology of the mesoporous structure is conserved when graphene coating is deposited at a higher temperature. Therefore, the graphene coating stabilizes the walls of mesoporous silicon from thermal diffusion processes.

Raman spectra of GPSi-nCs illustrated in Fig. 3.4 show the signature of few-layer graphene or graphene-like carbon with the D and G bands centered at  $1320\text{ cm}^{-1}$  and  $1598\text{ cm}^{-1}$ , respectively. The G band is related to first order Raman scattering and is associated with doubly degenerate phonons ( $\text{iTO}$  and  $\text{LO}$ ) near the center of the Brillouin zone. This band is related to C-C bond stretching and is the main Raman signature of all  $\text{sp}^2$  carbon systems. For relatively pure graphene, this band usually appears near  $1560\text{ cm}^{-1}$ . The D band, usually appearing at around  $1350\text{ cm}^{-1}$ , have been attributed to a second order Raman scattering process involving one  $\text{iTO}$  phonon. It is a breathing mode from  $\text{sp}^2$  carbon rings that is active only when the ring is adjacent to a graphene edge or a defect [83, 84, 85]. Another Raman active mode related to C-C bonds between  $\text{sp}^3$  hybridized carbon atoms of cubic structure also gives a signature at around  $1330\text{ cm}^{-1}$  [86, 87]. For our graphene-like material, both of these vibrational modes might contribute to the intensity of this Raman band, that is designated as the D band, regardless of the nature of the vibration mode. The relative intensity of these two main bands (D and G) is somehow related to the structural quality of our graphene-like films. In relatively pure graphene, the



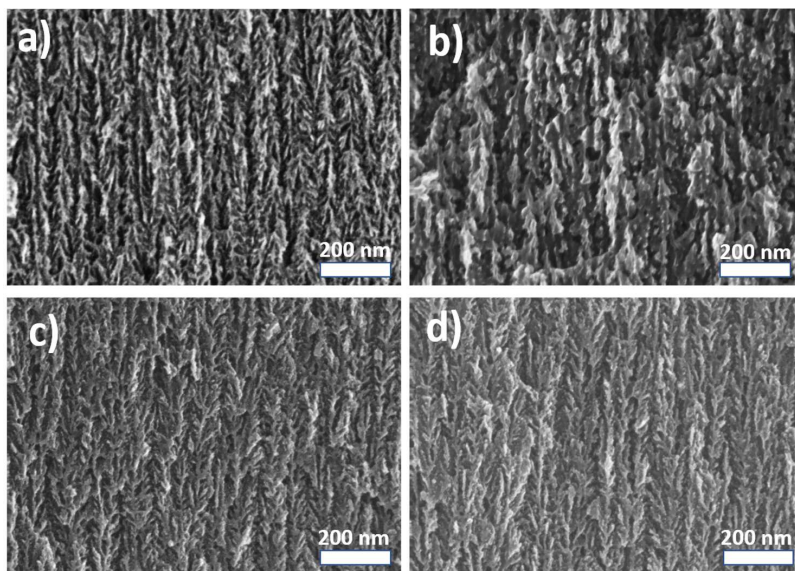


FIGURE 3.3 – Scanning electron microscopy (SEM) cross section images : (a) mPSi membrane, (b) Thermally annealed mPSi at 750 °C (TA750), (c) GPSi-nC formed at 750 °C (C750), (d) GPSi-nCs formed at 850 °C (C850).

$I_D/I_G$  value is less than 0.3. The measured  $I_D/I_G$  values are 0.99, 1.09, 1.15 and 1.28 respectively for our C750, C800, C850 and C920 samples. The large values of  $I_D/I_G$  are characteristics of a poor few-layer graphene 2D crystallinity. This ratio increases with graphene deposition temperature indicating an increased amount of  $sp^3$  hybridized carbon as the films grow.

Raman spectra taken at different spots on the samples surface as well as Raman spectra of previously reported GPSi-nCs show similar values of  $I_D/I_G$  ratio to ours, owing to a relatively uniform graphene coating. Based on gravimetric analysis, Ref [66] estimated the coating thickness to 2-3 monolayers for graphene deposition temperature between 650 °C and 800 °C. The inset in Figure 3.4 illustrates a well-defined silicon peak at  $517\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the free-standing mPSi sample. For the C750 sample, new graphene-related bands emerge causing a strong reduction of the Si LO phonon peak which is redshifted and broader compared to the one in free mesoporous samples. The slight shift observed in the position of this peak ( $-1.22\text{ cm}^{-1}$ ) is a good indicator of tensile stress exerted on Si nanocrystallites. The stress is probably induced by the graphene coating.



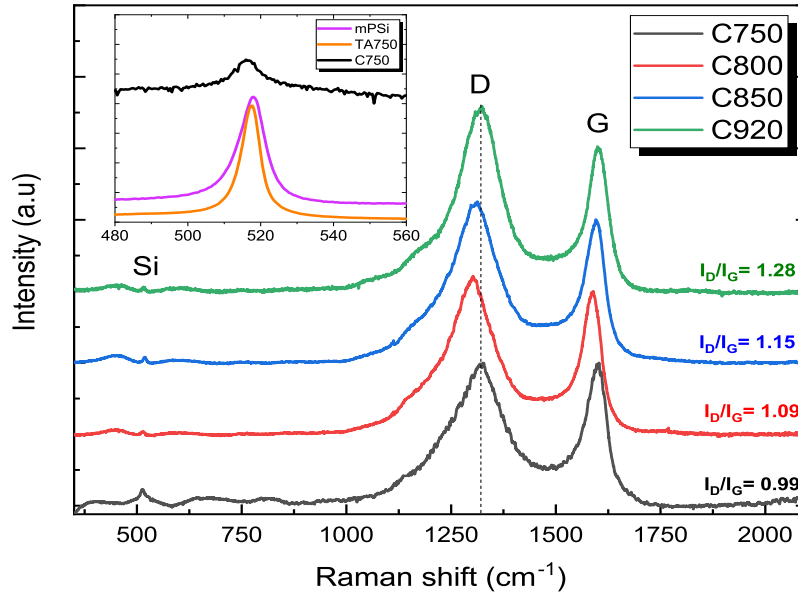


FIGURE 3.4 – Raman spectra of GPSi-nCs presents D and G bands characteristic of graphene. Spectra are vertically shifted for clarity. The inset in the figure illustrates the Si band for mPSi, TA750 and C750 samples.

### 3.4.2 THz dielectric properties

THz TDS is a powerful technique to investigate the far infrared dielectric properties of semiconductors. In dielectric, bound charges absorb the low-energy THz photons and get promoted towards higher vibrational modes. In metals or doped semiconductors, it is the free charges that absorb THz photons to undergo motion. In transmission mode, a THz pulse transmitted through the sample of refractive index  $n$  and thickness  $d$  undergoes a temporal delay given by  $(n-1)d/c$  where  $c$  is the speed of light in vacuum. This pulse will also undergo multiple reflections at the air/sample boundaries leading to the formation of several echoes. In optically thin media, the echo delay  $2nd/c$  is small enough such that all echoes appear within the first THz pulse. This mechanism generates Fabry-Perot artifacts in the complex transfer function of the sample that can significantly perturb the real and imaginary parts of the dielectric function. If  $\tilde{n}_s(\omega) = n(\omega) + i(c/2\omega)\alpha(\omega)$ , is the complex refractive index of the sample, the complex transfer function  $T(\omega)$  of the THz pulses

at normal incidence can be expressed as :

$$\begin{aligned} T(\omega) &= \frac{E_{trans}(\omega)}{E_{ref}(\omega)}, \\ &= \frac{4\tilde{n}_s(\omega)}{n_0 + \tilde{n}_s(\omega)} \exp\left(2i\tilde{n}_s(\omega)\frac{\omega d}{c}\right) FP(\omega), \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$FP(\omega) = \sum_{p=0}^N \left[ \left( \frac{n_0 - \tilde{n}_s(\omega)}{n_0 + \tilde{n}_s(\omega)} \right)^2 \exp\left(2i\tilde{n}_s(\omega)\frac{\omega d}{c}\right) \right]^p \quad (3.2)$$

where  $FP(\omega)$  is the Fabry-Perot function,  $N$  is the number of echoes contained in the temporal trace of the THz pulse and  $n_0$  is the refractive index of the reference environment ( $n_0 \sim 1$ ) in which the THz pulse travels. Here we assume the porous nanocomposites substrate to be dielectrics, such that :

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} \arg(T(\omega)), \quad (3.3)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left( \frac{4 n_0 n(\omega)}{|T(\omega)|(n_0 + n(\omega))^2} \right). \quad (3.4)$$

Since the work of *Duvillaret et al.*, [52] error minimization algorithms have been widely used to cancel Fabry-Perot oscillations in the frequency dependent refractive index and absorption coefficient of optically thin samples. In this work, we use a homemade program inspired from a recent work [58] to remove the contribution of the Fabry-Perot oscillations present in the  $|T(\omega)|$  and  $\text{Arg}[T(\omega)]$  curves in order to recover the correct dielectric properties  $n(\omega)$  and  $\alpha(\omega)$  of the film. Fig. 3.5 illustrates the amplitude (a) and the phase (b) of the transfer function for the mPSi and C850 samples. The solid lines correspond to the best fits to the data curves obtained using eqs 3.1 and 3.2. The same procedure has been used to extract the frequency-dependent dielectric properties of our different samples. These results are summarized in Fig. 3.6. The refractive index  $n(\omega)$  shows very little dispersion with values ranging between  $n_0=1$  for air and  $n_{Si} \sim 3.42$  for bulk silicon. The variation of this value from one sample to the other must be related to the nature and thickness of the native oxide on the Si nanocrystallites as well as the level of pore filling by the graphene or carbonized coating. On the other hand, Figure 3.6 b) shows a slight increase in the absorption coefficient as a function of frequency, for all samples. In addition, the level of absorption increases with the annealing temperature and

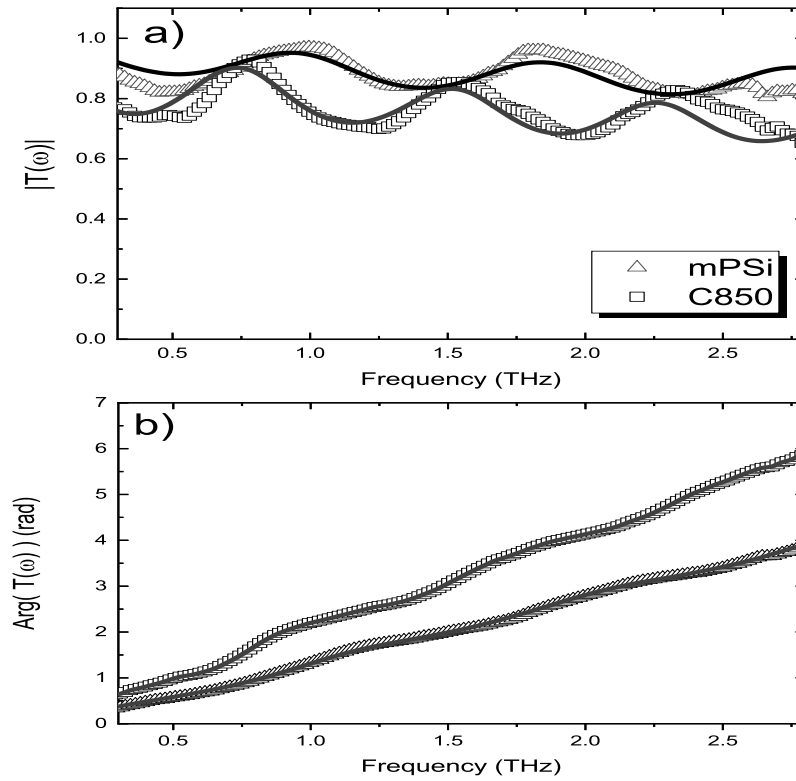


FIGURE 3.5 – Amplitude (a) and phase (b) of the complex transfer function. The solid lines correspond to the best fits to the data using eqs (3.1) and (3.2).

with the graphene deposition temperature. The interpretation of these behaviors requires a good description of the various interactions between the material and the THz radiation. Let us first mention that there are no free charges in our mPSi materials. In addition, electrical measurements performed parallel to the surface of the membranes (direction of the THz field in our experiments) show negligible conductivity for all our samples even for the ones with a graphene-like coating. Therefore, the dielectric properties of our samples can be well described by the Lorentz oscillator model. The refractive index and the absorption coefficient get bigger as the density of electric dipoles, contained within the nanocrystallites or at their interfaces increases. The functions  $n(\omega)$  and  $\alpha(\omega)$  depend both on the number of dipoles and the position of their resonance frequency. For samples annealed at high temperature, the results suggest that the treatment leads to a partial desorption of atoms in the oxide/passivation layer surrounding the nanocrystallites. The loss of material will directly affect the density of electric dipoles resulting in a reduction

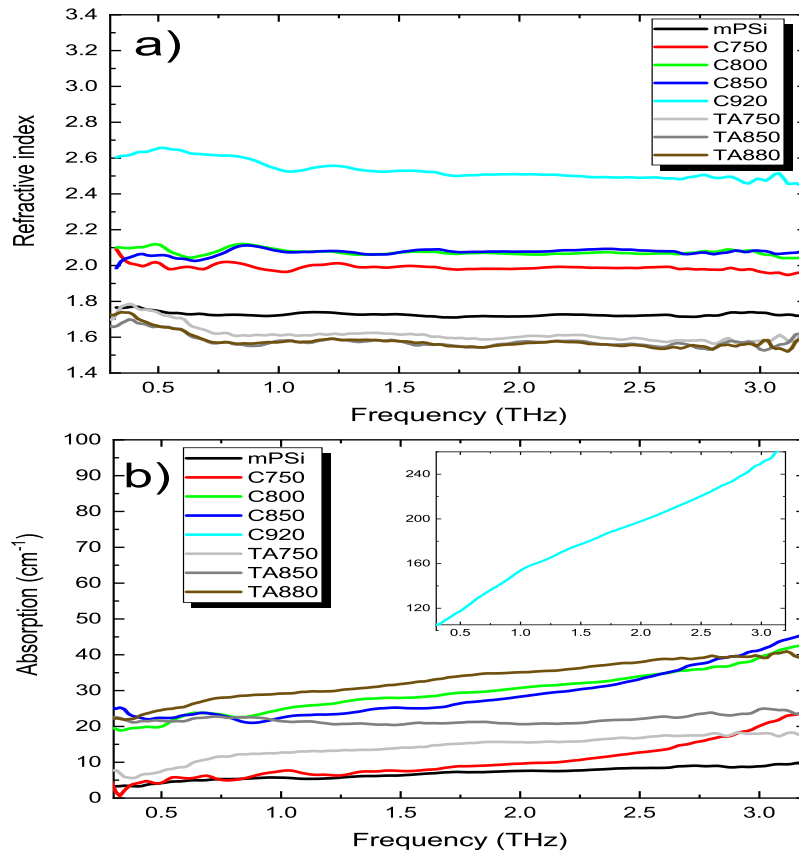


FIGURE 3.6 – (a) Refractive index of samples increasing with graphene deposition temperature. (b) Evolution of the samples absorption coefficient with frequency. The low mPSi absorption coefficient ( $< 10 \text{ cm}^{-1}$ ) within 0.3 - 3 THz range is consistent with literature [4]. The absorption level increases with graphene deposition temperature.

of the refraction index, while the appearance of dangling bonds on the surface of the nanocrystallites could lead to an increase of the low-frequency absorption due to a change in the resonant frequencies of these new dipolar oscillators.

For the composite materials, the refractive index increases as the deposition temperature increases. This behavior can be explained by carbon diffusion within the pores of the mPSi matrix. At temperatures  $> 700^\circ\text{C}$ , the carbon atoms are sufficiently mobile on the walls of the pores to favor the formation of graphene-like materials. The dielectric properties of each constituent of the nanocomposite materials can be evaluated using an effective medium theory (EMT) [51]. The most widely used EMTs are Maxwell-Garnett (MG) and Bruggeman (BR) models. MG theory assumes

spherical inclusions much smaller than the pore sizes and uniformly distributed within a given matrix. However, this model does not suit for our samples since the average pore size and nanocrystallite diameter are comparable. The BR theory on the other hand is more appropriate for heterogeneous composites with a wider range of inclusion sizes. It is mathematically expressed as :

$$\sum f_i \frac{n_i^2 - n_{eff}^2}{n_i^2 + 2n_{eff}^2} = 0, \quad \sum_i f_i = 1, \quad (3.5)$$

where  $n_{eff}$  is the effective refractive index of the composite,  $n_i$  and  $f_i$  are the intrinsic refractive index and volume fraction of the  $i^{th}$  inclusion respectively. We use the following expanded Bruggeman formula

$$p \frac{n_0^2 - n_{eff}^2}{n_0^2 + 2n_{eff}^2} + f_{Si} \frac{n_{Si}^2 - n_{eff}^2}{n_{Si}^2 + 2n_{eff}^2} + f_C \frac{n_C^2 - n_{eff}^2}{n_C^2 + 2n_{eff}^2} = 0, \quad (3.6)$$

to evaluate the porosity  $p$  of the membranes. In this equation  $n_0 = 1$  is the refractive index of the pores (air),  $n_{Si}$  and  $f_{Si}$  are the refractive index and volume fraction of Si respectively, while  $n_C$  and  $f_C$  are the refractive index and volume fraction of graphene. For the sake of simplicity, we neglect the influence of a thin oxide layer on the effective refractive index of the composite material for all samples. Values of  $p$  and  $f_C$  are determined using eq. 3.6 and the experimental values of  $n_{eff}$  at 1 THz deduced from Fig. 3.6 a. In this procedure, we assume the refractive indices of the few-layers graphene coating and that of Si nanocrystallites to be  $n_C = 101$  [88] and  $n_{Si} = 3.42$ , respectively. The extracted values are given in Table 4.1. Results show that the porosity decreases while the carbon content increases as the graphene deposition temperature increases. The value of the effective refractive index goes from 1.72 for the mPSi sample to 2.53 for GPsi-nC sample made at 920 °C. mPSi exhibits very small absorption coefficient ( $< 10 \text{ cm}^{-1}$ ) within the 0.3 - 3 THz as reported by previous works [4, 75]. The increasing trend of the absorption coefficient with frequency could result from Si phonon bands at 3.66 THz, 4.11 THz, 11.17 THz and even stronger bands at 16.99 THz and 18 THz [89]. The comparison of the absorption curves in Figure 3.6 b) shows that it is the annealing temperature or the graphene deposition temperature that mostly affects the level of absorption. For these two types of samples, the breaking of the Si-Si and Si-H bonds at the surface

TABLEAU 3.1 – Impact of graphene deposition temperature on refractive index and porosity as determined by Bruggeman model

Samples	Temp (°C)	$n_{eff}$	porosity p (%)	$f_C$ (%)
mPSi	-	1.72	63.5	-
C750	750	1.96	61.5	7.7
C800	800	2.02	59.8	9.4
C850	850	2.07	59.7	9.5
C920	920	2.53	54.5	14.7

seems to create dangling bonds or harmful defects for the THz absorption in the 0.3 to 3 THz range. Previous work has shown that the deposition of a graphene-like coating stabilized the structure of the Si nanocrystallites [65], but these new results indicate that the process still needs to be optimized in order to limit the presence of these surface defects which significantly increase the THz absorption level.

### 3.4.3 Photoluminescence

Low temperature (20 K) photoluminescence of mPSi and GPSi-nCs are shown in Fig 3.7. A broad PL band centered at 1.75 eV is observed for the mPSi sample. The energy of the emitted photons is higher than the bulk Si indirect band gap and this is due to quantum confinement in the Si nanocrystallites [59, 62, 64]. PL spectra of GPSi-nCs show a series of emission bands at higher energies (from 1.79 to 2.2 eV) common to all samples. Moreover, the PL signal is drastically reduced as the graphene deposition temperature increases. This PL quenching effect is explained by an increasing density of nonradiative recombination centres in these samples. These defects are mainly surface traps associated with Si-Si bond breaking and Si-impurity complex formation [33, 73, 74]. In order to better understand the origin of the high-energy emission bands observed for the graphene-coated films, we compare in Fig. 3.8 the PL spectra of three samples : the untreated mPSi film, the mPSi film annealed at 750 °C, and the nanocomposite material made at 750 °C. The broad luminescence band observed for the mPSi and TA750 samples is characteristic of a

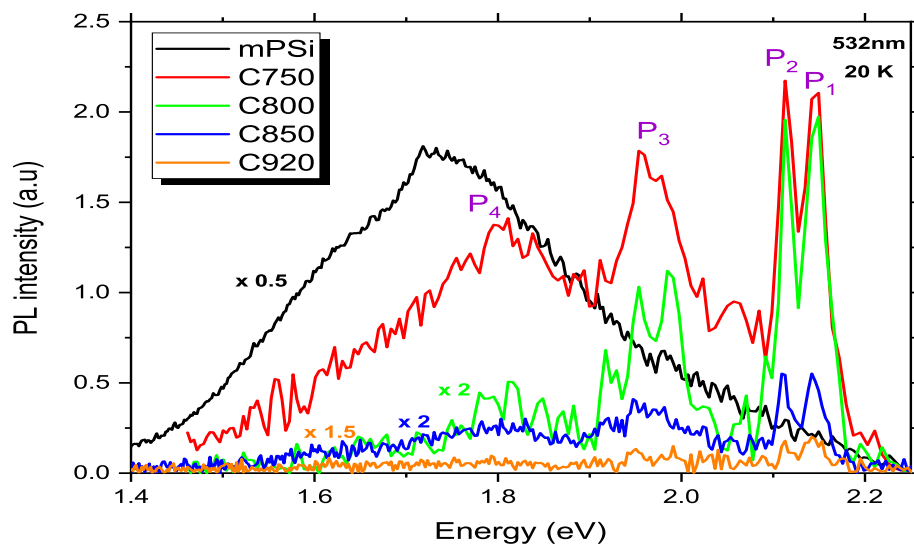


FIGURE 3.7 – PL spectra of mPSi and GPSi-nCs excited at 532 nm. Luminescence bands on the high energy side of the mPSi emission band emerge from carbonization.

large size distribution of Si nanocrystallites. The spectra show the presence of two dominant bands, indicating a bimodal size distribution of nanocrystallites. These PL spectra show that annealing has the effect of red-shifting these two emission bands. This observation is consistent with SEM results which show that the size of the nanocrystallites increases after the thermal annealing treatment. The appearing of a lower energy emission may also result from an energy transfer via charge carrier diffusion or Förster resonance between smaller Si nanocrystallites and larger nanocrystallites where the lower energy radiative recombination is expected. For the C750 sample, the PL main broad emission band appears to be blue-shifted with respect to the same PL band of the mPSi and TA750 samples. This blue shift can be explained by strain exerted upon Si nanocrystallites that induce an additional carrier confinement. A pioneer work established that few-layer graphene has a negative linear thermal expansion coefficient (TEC) that can be as large as  $-8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  for monolayers [90]. Through Raman spectroscopy it was found that upon heating (cooling) of a few-layer graphene sample grown on  $\text{SiO}_2$  substrate, the graphene film undergoes compressive (tensile) stress as the  $\text{SiO}_2$  substrate expands (contracts). For our GPSi-nC samples, it appears that the growth of graphene at high temperature and the cooling of the sample leads to a net stress upon the Si nanocrystallites which is the cause of the blue-shift of the  $P_4$  emission band.

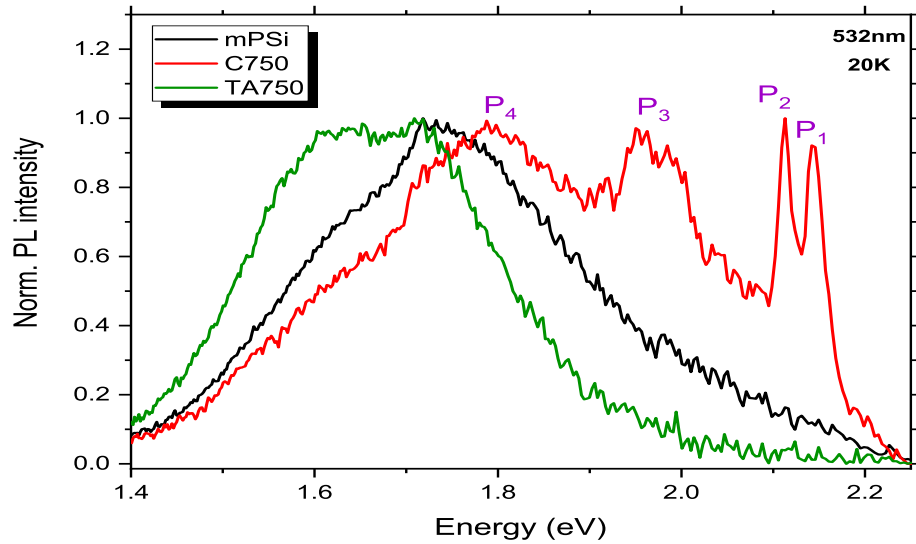


FIGURE 3.8 – PL spectra of three different samples : a) a mPSi film, a thermally annealed mPSi film (TA750), and a GPSi-nCs film produced at 750 °C (C750). For the C750 sample, the designated  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  and  $P_4$  emission bands are common for each of our graphene-coated film

Three other emission bands, labeled  $P_1$ ,  $P_2$  and  $P_3$ , are visible at 2.14 eV, 2.11 eV and 1.95 eV, respectively. The broad  $P_3$  band is attributed to carrier or exciton recombination within Si nanocrystallites of smaller sizes compared to the nanocrystallites in the mPSi sample. This could suggest that the diffusion length of the photocarriers is severely reduced in our nanocomposite materials, which prevents the carriers or excitons from reaching the lower energy regions corresponding to the larger nanocrystallites. This observation could also be explained by the altering of a Förster energy transfer between close Si nanocrystallites by the graphene coating [91]. In this case, the perturbation of the dipole-dipole interaction between nanocrystallites would decouple smaller nanocrystallites from larger ones, hence, leading to a relative increase of the PL signal coming from regions of high confinement in small nanocrystallites ( $P_3$  and  $P_4$  bands). On the other hand, the  $P_1$  and  $P_2$  are less likely to be associated with luminescence from Si nanocrystallites as they appear far away (320-350 meV) from the Si nanocrystallite emission band. In addition, these emission bands are very narrow and appear only for the graphene coated samples. These observations suggest that they are associated with the radiative recombination of carriers or excitons in a thin  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  [92, 93] layer present at the Si/graphene inter-



faces. In fact, Si-C like bonds have already been observed in thermally carbonized porous silicon [79, 94, 95, 96]. Nevertheless, the narrow width of  $P_1$  and  $P_2$  emission bands as well as their very small intensity drop with temperature (see ESI 3.8) are also consistent with radiative recombination of excitons bound to deep defects in SiC [97]. These defects are most likely Si vacancy related point defects in SiC and are well known for their good optical stability.

### 3.5 Conclusions

In summary, the optical, structural and high-frequency dielectric properties of a series GPSi-nCs grown at different temperatures were investigated using Raman, photoluminescence and THz time-domain spectroscopy. It is found that the graphene coating stabilizes the morphology of the Si nanocrystallites in the nanocomposites as opposed to uncoated samples. THz spectroscopy results show partial filling of mesopores by carbon and the increase in the amount of ligand bonds with the graphene deposition temperature. Pore filling by carbon atoms was found to significantly tune the refractive index at filling fractions greater than 10% of the nanocomposites volume. Photoluminescence spectroscopy revealed a series of four emission bands in the 1.79 - 2.2 eV energy range. The main broad bands centered at 1.79 eV and 1.96 eV have been attributed to radiative recombination in Si nanocrystallites of different sizes. The two narrower bands observed at 2.11 eV and 2.14 eV have been tentatively attributed to excitonic recombinations in the SiC film formed at the Si/C interfaces. The integrated PL intensity over all these bands decreases rapidly as the carbonized films filled the pores of the mPSi film, which is attributed to the growing density of nonradiative recombination centres formed at these interfaces. Our results stress the critical role of the graphene coating on the structural and THz dielectric properties of GPSi-nCs and the impact of the SiC thin film formed at the Si/C interface on their optical properties. The possibility to further engineer surface (functionalization or passivation) as well as their stable mechanical and optical properties make GPSi-nCs potential good candidates for optical sensing applications. Low absorption of GPSi-nCs at THz frequencies and the relatively large electron mobility exhibited by porous silicon make GPSi-nCs

interesting materials for optoelectronic applications.

### **3.6 Conflicts of interest**

There are no conflicts to declare.

### **3.7 Acknowledgements**

This work is supported financially by NSERC and FRQNT (Québec). The authors would like to thank G. Laliberté for technical support, M. Mbodji for valuable help on Fabry-Perot cancellation algorithm needed for extracting THz dielectric properties of our films, and A. Dupuy for valuable discussions on the fabrication aspects of the mPSi membranes. The authors also appreciate discussion with B. Ilahi on the origin of the GPSi-nCs PL bands.

## 3.8 Supporting Information

### Structural, optical and terahertz properties of graphene-mesoporous silicon nanocomposites

#### Temperature dependent photoluminescence

Temperature varying PL spectra of the  $P_1$  and  $P_2$  bands are depicted in Fig. 3.9. Very little change in the emission energies and widths were observed within the 20 - 300 K range. The intensity of the bands slightly decreases with temperature. The extracted peak intensity changes from the inset in Fig. 3.9 (a) shows a  $\sim 14\%$  maximum drop for the  $P_1$  and  $P_2$  bands. Such a temperature-dependent behavior is often associated with a thermally-activated nonradiative recombination channel due to either carrier detrapping mechanism or ionization of excitons in this  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  thin layer. It is possible to extract the activation energy of such mechanism from the plot of the integrated PL band as a function of the temperature, using the proper Arrhenius model. These data curves are illustrated in Fig. 3.9 (b) for the  $P_1$  and  $P_2$  emission bands. These curves were fitted using the well known Arrhenius formula [98]

$$\ln \left( \frac{I_0}{I(T)} - 1 \right) = \ln(C) - \frac{E_a}{k_B T}, \quad (3.7)$$

where  $E_a$  is the activation energy,  $C$  is the ratio of the radiative lifetime to the non-radiative lifetime and  $I_0$  is the integrated intensity at the lowest temperature.

Values of fitting parameters are  $E_a = 19 \pm 2$  meV,  $C = 0.31 \pm 0.07$  for the  $P_1$  band and  $E_a = 3.7 \pm 0.3$  meV,  $C = 0.35 \pm 0.01$  for the  $P_2$  band. The values of these fitting parameters indicate that carriers or excitons preferentially recombine radiatively at 300 K in this layer separating the Si nanocrystallites and the few-layer graphene coating. The energy position of the  $P_1$  and  $P_2$  emission bands are lower than that corresponding bandgap of the various SiC polytypes which varies from 2.3 eV for 3C-SiC to 3.2 eV for 6H-SiC. The activation energy of few tens of meV obtained for the  $P_1$  band is consistent with the donor-bound exciton binding energy [93, 99, 100] found elsewhere for the various SiC polytypes. However, the temperature stability of both emission bands is also compatible with the radiative recombination of excitons

strongly coupled to point defects in the SiC film [97]. For instance, Si vacancy related point defects, such as nitrogen-vacancy centres, were proven to be very stable in temperature. For the  $P_2$  band, it may not be appropriate to use a thermal activation

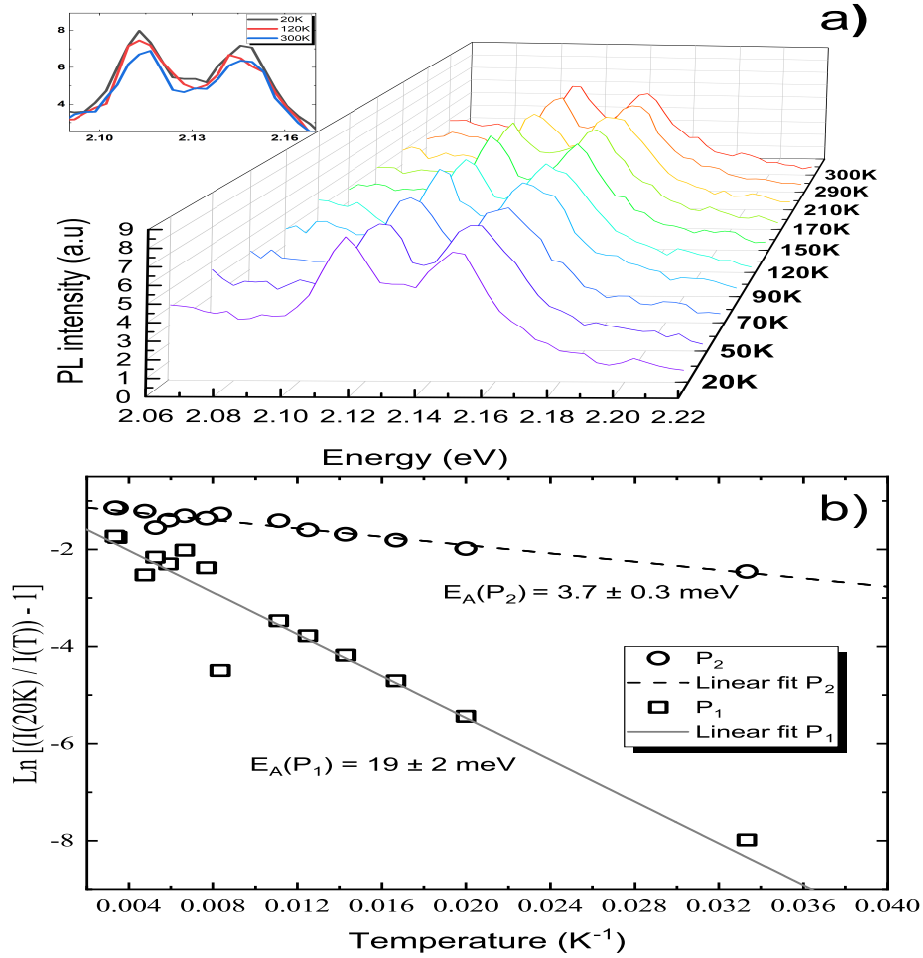


FIGURE 3.9 – (a) Temperature dependence of the photoluminescence signal from the  $P_1$  and  $P_2$  bands, observed at high energy in the spectra of the C750 sample. (b) Arrhenius plots of these two bands fitted using eq. 3.7.

analysis for such a small variation of the PL signal between 20 K and 300K. Thus the low activation energy found could be simply associated with the fact that a small fraction of these defects are coupled to non-radiative traps.

## Chapitre 4

# Photoconductivité et dynamique des photoporteurs dans les nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés

### 4.1 Avant-propos

Dans ce chapitre, nous étudions la photoconductivité et la dynamique des photoporteurs dans les nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés via la spectroscopie de pompe-optique sonde-THz. Les travaux précédents de *A-R Boucherif et al.* [65] et de *D.J.Jubgang Fandio et al.* [46] sur les propriétés structurelles, optiques et diélectriques de ces nanocomposites donnent plusieurs indications utiles pour les analyses à effectuer dans ce chapitre. Tout d'abord, les mesures de spectroscopie d'absorption THz révèlent une nature diélectrique des nanocomposites. Cette information implique que le modèle de photoconductivité à utiliser pour l'analyse des courbes de photoconductivité résolue en fréquence ne devrait pas tenir compte du niveau de dopage, bien que les substrats initiaux servant à la fabrication des nanocomposites sont fortement dopés. L'explication la plus plausible à cet effet est que les dopants sont écrantés du champ THz par l'effet de confinement diélectrique

décrit dans la référence [64]. Ensuite, grâce au revêtement de la coquille de graphène qui stabilise la morphologie des nanocristallites de silicium, les effets de confinement quantique des photoporteurs liés à la morphologie sont quasiment les mêmes pour tous les nanocomposites. Ainsi toute variation dans le transport des photoporteurs avec la température du dépôt de la coquille de graphène devrait être principalement induite par une modification structurelle des interfaces silicium-coquille de graphène et non pas par un effet associé à une variation de la morphologie. Enfin, les résultats de photoluminescence montrent une décroissance de l'intensité des bandes d'émission avec la température. Cette évolution suggère la présence de pièges de surface agissants comme centres de recombinaison non-radiative.

### Auteurs et affiliations

- Défi Junior Jubgang Fandio : candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Département de physique.
- Stéphanie Sauze : candidate au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.
- Abderraouf Boucherif : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.
- Richard Arès : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie mécanique.
- Bouraoui Ilahi : professionnel de recherche, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Institut quantique.
- Denis Morris : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Département de physique.

**État de l'acceptation :** Version publiée le 09 septembre 2020, et reproduite suivant les **clauses des droits d'auteurs** des Journaux de l'American Physical Society.

**Revue :** *Physical Review B* **102**, 115407 (2020), DOI: [10.1103/PhysRevB.102.115407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.115407).

**Titre français :** Photoconductivité dans la gamme du terahertz et dynamique des photoporteurs dans les nanocomposites de silicium mésoporeux-graphénisés.

**Contribution au document** Dans cet article, ma contribution personnelle consiste à la prise des données de transmission différentielle et des mesures pompe-optique sonde-THz, à l'analyse des données et à la rédaction de l'article. Les échantillons et les images MEB nous ont été fournis par nos collaborations avec le 3IT.

Cet article relève pour la première fois l'étude des mécanismes de capture et de recombinaison des photoporteurs ainsi que les propriétés de transport dans les nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés. Dans ce contexte, la spectroscopie pompe-optique sonde THz et la spectroscopie THz résolue dans le temps ont été utilisées pour mener cette étude. Les principaux résultats obtenus sont résumés ici :

- Les courbes expérimentales de transmission différentielle obtenues pour la membrane libre de silicium mésoporeux et des nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés montrent une décroissance biexponentielle. Les deux temps caractéristiques sont d'environ 70 ps et 730 ps pour la membrane libre de silicium mésoporeux, et sont réduits à quelques picosecondes pour les nanocomposites (temps rapide  $\sim 5$  ps et temps lents  $\sim 25$  ps). Un modèle d'équation de taux décrivant l'évolution des populations de photoélectrons occupant différents états, y compris les états de pièges saturables dans la bande interdite du silicium, a été utilisé pour mieux comprendre la dynamique de capture/recombinaison de photoporteurs dans ces nanocomposites.
- Les courbes de photoconductivité résolues en fréquence extraites à différents délais pompe-sonde sont bien reproduites à l'aide d'un modèle de Drude-Smith modifié qui prend en compte un courant de charge rétrodiffusif. Ce modèle met en évidence l'influence du désordre dans la dynamique de transport des photoporteurs dans le réseau complexe de nanocristallites de silicium interconnectés. Ces résultats démontrent aussi une augmentation de la localisation des photoporteurs aux interfaces silicium/graphène dans les

nanocomposites. Toutefois, l'échantillon ayant un revêtement de graphène déposé à 750°C conserve une mobilité relativement élevée, semblable à celle observée dans la membrane libre de silicium mésoporeux.

L'amélioration de la passivation des surfaces des nanocristallites de silicium avant le dépôt du graphène, permettrait d'atteindre un meilleur compromis entre une grande mobilité et une courte durée de vie des photoporteurs, propriétés requises par certains dispositifs telles que les photo-commutateurs ultrarapides.

**Résumé en français** Nous étudions le transport de charges et la dynamique des photoporteurs dans des nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés à l'aide de mesures pompe optique sonde THz. Les matériaux nanocomposites consistent en une membrane de silicium mésoporeux dont la surface spécifique est recouverte d'une coquille de quelques couches de graphène. La décroissance temporelle des mesures de transmission différentielle sont reproduites à l'aide d'une fonction biexponentielle avec un temps de décroissance initial de 5 ps et un temps de décroissance plus long d'environ 25 ps. Ces temps de décroissance sont considérablement réduits par rapport aux valeurs de  $\tau_1 \sim 74$  ps et  $\tau_2 \sim 730$  ps obtenues pour la membrane libre de silicium mésoporeux et ceci est attribué à l'introduction de défauts de surface supplémentaires formés pendant le processus du dépôt de graphène. Sur la base l'influence de la fluence laser sur les courbes de transmission différentielle résolue en temps, un modèle de capture/recombinaison des photoporteurs est proposé pour décrire cette dynamique dans ces nanocomposites. Les courbes de photoconductivité complexe résolue en fréquence sont extraites du profil des impulsions THz prises à différents délais pompe-sonde. Ces courbes de photoconductivité sont bien reproduites à l'aide d'un modèle de Drude-Smith prenant en compte les courants de rétrodiffusion. Le paramètre  $c$  de ce modèle, qui décrit le degré de localisation des porteurs est d'environ  $-0,73$  pour la membrane libre de silicium mésoporeux et se rapproche de  $-1$  pour les nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés formés à des températures supérieures à 800°C. Pour tous les nanocomposites, les caractéristiques du matériau photoconducteur, en termes de temps de capture/recombinaison des photoporteurs et de mobilité effective, sont d'intérêt pour la fabrication de dispositifs THz ultrarapides.



# Photoconductivity and Photocarrier Dynamics in Graphene-Mesoporous Silicon Nanocomposites

D. J. Jubgang Fandio, S. Sauze, A. Boucherif, R. Arès, B. Ilahi and D. Morris

**Abstract** We investigate charge transport and photocarrier dynamics in graphene-mesoporous silicon nanocomposites using optical-pump terahertz-probe measurements. The nanocomposite material consists of a free-standing mesoporous silicon membrane whose specific surface is coated with a few-layer graphene shell. Temporal decays of the differential transmission measurements are reproduced using a biexponential function with an initial decay time of 5 ps and a longer decay time of about 25 ps. These decay times are significantly reduced compared to the values of  $\tau_1 \sim 74$  ps and  $\tau_2 \sim 730$  ps obtained for the uncoated mesoporous silicon membrane and this is attributed to introduction of additional surface defects formed during the graphene deposition process. Based on the influence of the laser fluence on the time-resolved differential transmission curves, a capture / recombination model is proposed to describe the photocarrier dynamics in these nanocomposite materials. Frequency-dependent complex photoconductivity data curves are extracted from the terahertz waveforms taken at different optical-pump THz-probe delays. These data curves are well reproduced using a modified Drude-Smith model taking into account diffusive-restoring currents. The c-parameter of this model, which describes the degree of carrier localization, is about -0.73 for the uncoated porous Si membrane and is approaching -1 for graphene-mesoporous Si nanocomposites formed at temperatures above 800°C. For all the nanocomposites, the characteristics of the photoconductive material, in terms of photocarrier capture / recombination time and effective mobility, are of interest for the fabrication of pulsed terahertz devices.

## 4.2 Introduction

Porous silicon exhibits unique optoelectronic properties that have been very attractive for a broad range of applications over the last decades [64]. The possibility to form surface-to-volume ratios as large as  $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  offers great interests in optical sensing and waveguiding [101, 102], bio- and, chemical sensing [77, 103], as well as energy harvesting and conversion [77, 104, 105] applications. Quantum confinement of photocarriers introduces new interesting features including tunable luminescence over the whole visible spectrum, light trapping and light modulation [59, 61].

The optoelectronic properties of porous silicon depend crucially upon quantum confinement and on the surface chemistry of the silicon [61, 64]. The size of the nanocrystallites and the presence of surface defects affect both the energy of the emitted photons and the efficiency of the radiative recombination channel [61, 106, 107]. Quantum confinement is directly related to the nanometric size of the silicon crystallites and can be engineered accordingly during the fabrication process. On the other hand, different passivation treatments have been developed to minimize the influence of surface states on charge transport and photocarrier capture/recombination mechanisms in porous silicon [105, 108, 109]. In this work, we are specifically interested in a surface treatment, developed within our group, that consists of the deposition of a few-layer graphene-like coating. The treated silicon mesoporous free-standing membranes showed better thermal and mechanical stability [65, 66]. However, the influence of the graphene deposition conditions on the dynamics of carrier photoinjected into the Si nanocrystallites has not yet been studied.

Indeed, charge transport and photocarrier dynamics studies have already been carried out on various disordered systems such as the array of semiconductor nanocrystals embedded in an insulating matrix [25, 26, 27, 110, 111], laterally coupled semiconductor quantum dots [23, 24], dense arrays of misoriented semiconductor nanowires [12, 13, 14, 15, 17, 112] and porous semiconductor films [4, 33, 35, 74, 105]. Moreover, ultrafast photocarrier transport, capture and recombination mechanisms were studied using various time-resolved optical spectroscopy techniques including laser-induced grating spectroscopy [73, 74], time-resolved photoluminescence [111, 112, 113] and time-resolved pump-probe techniques [4, 12, 13, 15, 25, 26, 27, 110].

These studies investigated the influence of the structural parameters on the dominant photocarrier capture and recombination mechanisms. Various charge transport models have been suggested to explain pump-probe measurements on a large variety of complex mesoscopic systems. Accordingly, the surface plasmon model describes transport in nanostructures like semiconductor nanowires where carriers are subjected to electrostatic restoring forces [12, 14, 56]. The restoring forces cause carriers to undergo harmonic oscillations in the opposite direction to the driven field, leading to a net negative imaginary part of the complex conductivity. Carriers transport in composite nanostructures can be studied under the contexts of the effective medium theories (EMTs), such as the Maxwell-Garnett and the Bruggeman approximations [29, 114]. These theories model the microscopic conductivity of nanoscale inclusions within a host matrix as they take into account the filling fraction, the shape and the dielectric function of the inclusions. Monte-Carlo simulations have shown to reliably describe charge transport in some semiconductor nanocrystals exhibiting weak carrier localization [20, 32, 45].

The Drude-Smith model is an extension of the classical Drude model that has successfully described a large variety of complex nanosystems including liquid metals [73], semiconductor nanowires [14, 16, 19], interconnected arrays of quantum dots [23, 49] and multi-phase semiconductor complexes [25, 26, 27, 50]. In such systems, carriers undergo field-driven motion in the volume of the nanostructure with a discontinuous response when the carriers reach the nanoparticle boundaries. In spite of its success to accurately describe charge transport in many weakly confined systems, the Drude-Smith model has some criticism in that : (i) no rigorous explanation is provided to justify the assumption of momentum persistence only after a single scattering event, and (ii) the definition of its fit parameters does not always provide insights beyond their phenomenological meaning. A recent work introduced an extended version of the Drude-Smith model that describes the physical shape of the low frequency photoconductivity in terms of a diffusive-restoring current within the nanoparticle [32]. This diffusive-restoring current is caused by a photocarrier density gradient when an electric field modifies the profile of charge carrier density within the nanoparticles.

Graphene-Mesoporous Silicon Nanocomposites (GPSi-nCs) is an interesting system for these studies because they consist of an interconnected network of silicon nanocrystallites where charge transport can be affected by physical potential barriers

at the semiconductor/insulator interfaces, by the presence of surface traps and by charge accumulation effects at the boundaries of the nanocrystallites. Moreover, the effects of the graphene-like coating covering the nanocrystallites as well as the effects of the coating deposition temperature on the charge transport and photocarrier lifetime are exciting aspects to investigate in these new nanomaterials.

In this context, Time-Resolved Terahertz Spectroscopy (TRTS) is used to probe charge-carrier transport and capture/recombination mechanisms in GPSi-nCs. The photocarrier dynamics was analyzed using a phenomenological model. Results show at least two decay times in the free-standing mesoporous silicon (mPSi) membrane and a significant drop in their values in the GPSi-nCs. Extended analyses based on a set of rate equations were made to shed light on the nature of the capture/recombination dynamics in the nanocomposites. The study of the temporal evolution of the complex photoconductivity curves shows a good agreement between the experimental values and the fitting curves based on the modified Drude-Smith model described in Ref. [32]. Our results show that photocarrier lifetime can be adjusted with the graphene-like coating deposition temperature with preserved photocarrier mobility.

The GPSi-nCs were fabricated from mPSi free-standing membranes. These membranes were prepared by electrochemical etching of a boron-doped (0.01 - 0.02  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) Si (100) substrate. The Si substrate was first dried under a nitrogen flow and placed into a single bath electrochemical cell filled with hydrofluoric acid (49%) and ethanol 1 :1 (v/v). The mesoporous layer fabrication was carried out with a pulsed current density of 100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  applied to the two electrodes in contact with the electrolyte. To detach the free-standing membrane from the Si substrate, the first electrolyte was replaced by a diluted solution of hydrofluoric acid (49%) and ethanol 1 :3 (v/v) and a 220  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pulsed current density was applied between the electrodes. The graphene deposition phase was achieved through chemical vapor infiltration (CVI). Initially, the mPSi free-standing membranes were put into a furnace and then purged with an argon-hydrogen gas mixture to prevent the formation of native oxides on the specific surface of the mesoporous silicon. Next, a continuous flux of argon, hydrogen, and acetylene was pumped into the furnace at 100 °C for 40 min. Finally, the temperature was raised to the graphene deposition temperature for 40 min. The nanocomposites studied in this work were synthesized at 750 °C (C750), 800 °C (C800) and 850 °C (C850). Typical images of a GPSi-nC

(C750) were obtained using scanning electron microscopy (Zeiss LEO Supra 1530 VP microscope) as shown in Fig. 4.1. The samples average thickness were estimated to 100  $\mu\text{m}$ .

### 4.3 Experiments

The GPSi-nCs were fabricated from mPSi free-standing membranes. These membranes were prepared by electrochemical etching of a boron-doped (0.01 - 0.02  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) Si (100) substrate. The Si substrate was first dried under a nitrogen flow and placed into a single bath electrochemical cell filled with hydrofluoric acid (49%) and ethanol 1 :1 (v/v). The mesoporous layer fabrication was carried out with a pulsed current density of 100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  applied to the two electrodes in contact with the electrolyte. To detach the free-standing membrane from the Si substrate, the first electrolyte was replaced by a diluted solution of hydrofluoric acid (49%) and ethanol 1 :3 (v/v) and a 220  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pulsed current density was applied between the electrodes. The graphene deposition phase was achieved through chemical vapor infiltration (CVI). Initially, the mPSi free-standing membranes were put into a furnace and then purged with an argon-hydrogen gas mixture to prevent the formation of native oxides on the specific surface of the mesoporous silicon. Next, a continuous flux of argon, hydrogen, and acetylene was pumped into the furnace at 100  $^{\circ}\text{C}$  for 40 min. Finally, the temperature was raised to the graphene deposition temperature for 40 min. The nanocomposites studied in this work were synthesized at 750  $^{\circ}\text{C}$  (C750), 800  $^{\circ}\text{C}$  (C800) and 850  $^{\circ}\text{C}$  (C850). Typical images of a GPSi-nC (C750) were obtained using scanning electron microscopy (Zeiss LEO Supra 1530 VP microscope) as shown in Fig. 4.1. The samples average thickness were estimated to 100  $\mu\text{m}$ .

The TRTS setup was coupled to a Ti : sapphire regenerative amplifier that delivers  $\sim 60$  fs laser pulses centered at 800 nm with a 1 kHz repetition rate. The output laser beam was split into three beams : (i) a pump beam used to inject photocarriers in the Si nanocrystallites, (ii) an excitation beam used to generate the THz-probe beam, and (iii) a probing beam used to detect THz pulses transmitted through the samples. The THz probe pulses were generated by optical rectification of the femtosecond laser pulses directed towards a 1-mm-thick ZnTe crystal and detected

by electro-optic sampling using a 0.5-mm-thick ZnTe crystal. The optical pump and the THz pulses were linearly polarized and directed collinearly in the same direction at the sample surface. The optical-pump terahertz-probe (OPTP) measurements were obtained using two delay lines (one for the pump and the other for the probe beams). In the regime of low transient absorption, the pump-induced changes in the THz signal transmitted through the sample were obtained by chopping the pump (for time-resolved photoconductivity) and the probe (for frequency-resolved photoconductivity) at 455 Hz. All measurements were achieved in a dry environment, at room temperature (300 K).

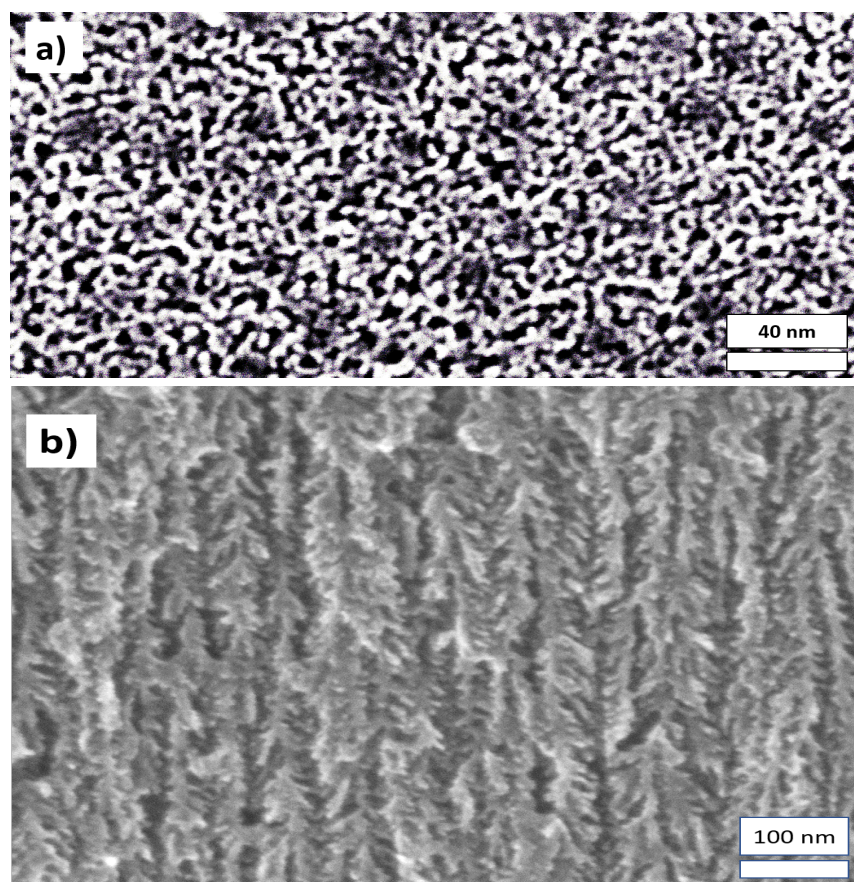


FIGURE 4.1 – Scanning electron microscopy (SEM) images : (a) in-plane, and (b) cross sectional views of the GPSi-nC prepared at 750°C (C750).



## 4.4 Results and discussion

### 4.4.1 Sample morphology

Fig. 4.1 illustrates the in-plane and cross-sectional scanning electron micrographs of the C750 nanocomposite's sample. The in-plane view of SEM images illustrates a network of interconnected silicon nanocrystallites. The in-plane view shows that the structure consists of a network of Si nanocrystallites containing a high density of pores (black holes) randomly distributed over the entire surface. The cross-sectional view of the sample shows that the silicon nanocrystallites are elongated in the out-of-plane direction. Previous works have shown evidence of graphene-like coating of these nanostructures with preservation of their mPSi morphology during their fabrication process [46, 65, 66]. The average nanocrystallite size and pore diameters were estimated using ImageJ software to 6 nm and 17 nm, respectively. Moreover, the graphene coating thickness was shown to increase with the graphene deposition temperature [46, 65].

### 4.4.2 Time-resolved photoconductivity

The density of surface traps in the porous material is such that the Si nanocrystallites are fully depleted : they contain no free charges. Optical pumping of porous silicon can promote carriers into the Si conduction band. Pump-induced changes in the transmission of the THz beam were measured at the peak of the transmitted THz pulse. The differential pump-induced change in the transmitted signal defined as

$$\Delta T/T = (T_{pump} - T_{w/o\ pump})/T_{w/o\ pump}, \quad (4.1)$$

is modified with the pump-probe delay. In the regime of low carrier absorption, we can consider that the time-dependent differential signal  $\Delta T(t)/T$  is proportional to the transient photoconductivity  $\Delta\sigma(t)$ . The  $\Delta\sigma(t)$  depends upon the change in the density of photocarriers  $\Delta n(t)$  (electrons and holes) in the Si nanocrystallites. In order to simplify the analysis, we consider that the signal is mainly governed by one type of carriers, even if the electron mobility is  $\sim 3$  times larger than the

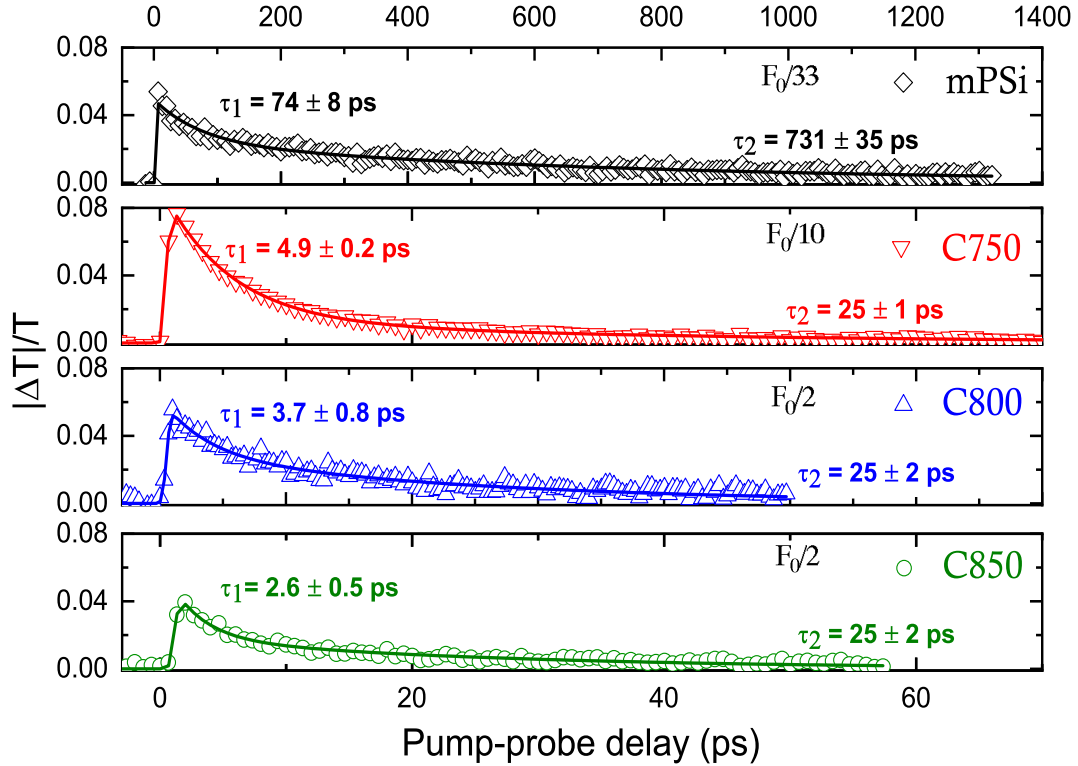


FIGURE 4.2 – OPTP measurements obtained for the free-standing mPSi and GPSi-nC samples. The value of the pump laser fluence is indicated in each graph, where  $F_0 = 3.4 \pm 0.9 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Solid lines correspond to fits using eq. 6.5

hole mobility in bulk Si. Moreover, after a fast relaxation time of typically a few hundreds of femtoseconds, the carrier mobility can often be considered a time-independent quantity. Therefore, the photoconductivity change can be expressed as :  $\Delta\sigma(t) = e\mu\Delta n(t)$ , where  $\mu$  is the average photocarrier mobility. Fig 4.2 depicts the OPTP measurements obtained for the free-standing mPSi and GPSi-nC samples. The laser fluence was adjusted for each sample such that the maximum differential transmission value is  $<10\%$  to ensure linearity between  $\Delta T(t)/T$  and  $\Delta\sigma(t)$ . The experimental data curves were fitted with the well known phenomenological model [4, 12]

$$\frac{|\Delta T(t)|}{T} = \text{erfc}\left(\frac{-t}{\tau_r}\right) \left[ a_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + a_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \right], \quad (4.2)$$



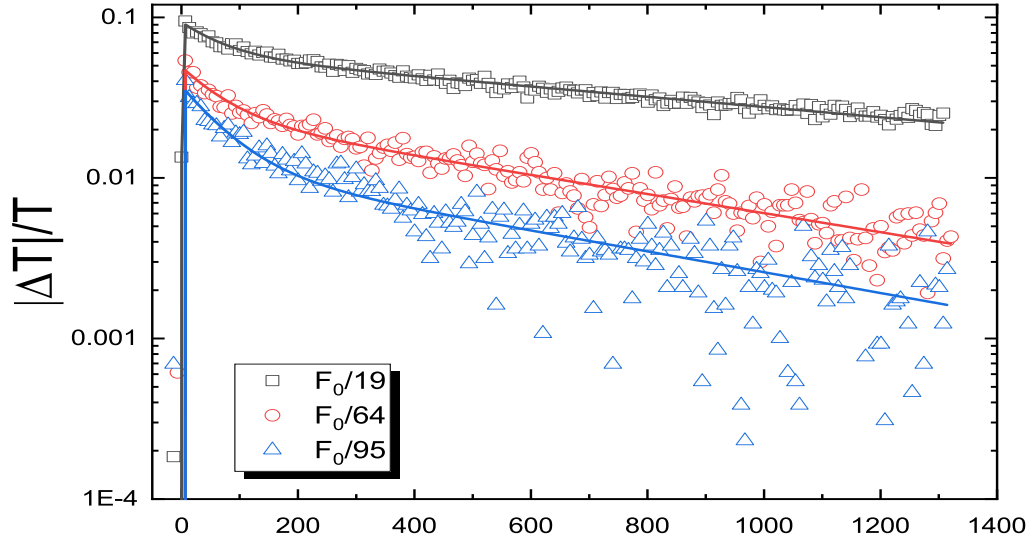


FIGURE 4.3 – OPTP measurements obtained for mPSi at three different laser fluence, where  $F_0 = 3.4 \pm 0.9 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . The solid lines represent the best fitting curves using eq. 6.5

where  $\tau_1$  and  $\tau_2$  are two characteristic decay times,  $a_1$  and  $a_2$  are their corresponding weights and  $\tau_r$  is the rise time which is related to ultrafast hot photocarrier relaxation time. We use the value of  $\tau_r \sim 0.4 \text{ ps}$  for all fitting curves. Considering the maximum laser fluence value  $F_0 = 3.4 \pm 0.9 \text{ mJ.cm}^{-2}$  and the samples porosity  $p \sim 60 \%$  [46], the initial photocarrier density was estimated to  $3.0 \pm 0.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

The OPTP measurements obtained for three different laser fluence are shown in Figs. 4.3 and 4.4. For the mPSi sample, the best fitting curves using eq. 6.5 are obtained for  $\tau_1 \sim 74 \pm 8 \text{ ps}$  and  $\tau_2 \sim 731 \pm 35 \text{ ps}$ . These decay times are significantly reduced to typically  $\tau_1$  of 2 to 5 ps range and  $\tau_2$  of about 25 ps for the GPSi-nCs. All fitting parameters are given in Table 4.1. The decrease of the  $a_1/a_2$  ratio (from 2.2 to 0.6) with laser fluence indicates that some of these trap states are gradually being filled. The trapped photocarriers can be thermally reactivated and the overall photocarrier lifetime is limited by the slowest recombination process ( $\sim 730 \text{ ps}$  for the mPSi sample). For the GPSi-nC samples in Fig. 4.4, the faster exponential decay component dominates for all samples, and for all laser fluence ( $a_1/a_2 \gtrsim 1$ ). The exact photocarrier capture / recombination mechanisms are difficult to identify, but the drastic increase in the density of surface defects with the graphene deposition temperature certainly plays a key role in opening up new carrier capture / recombination

Samples	Fluence $\mu\text{J.cm}^{-2}$	$\tau_1$ ps	$\tau_2$ ps	$a_1/a_2$
mPSi	$F_0/19$	$75 \pm 5$	$1364 \pm 31$	$0.62 \pm 0.01$
mPSi	$F_0/64$	$74 \pm 8$	$731 \pm 35$	$1.0 \pm 0.1$
mPSi	$F_0/95$	$75 \pm 8$	$650 \pm 65$	$2.2 \pm 0.2$
C750	$F_0/10$	$4.9 \pm 0.2$	$25 \pm 1$	$3.4 \pm 0.3$
C750	$F_0/19$	$4.8 \pm 0.3$	$25 \pm 3$	$4.8 \pm 0.8$
C750	$F_0/33$	$4.9 \pm 0.5$	$25 \pm 8$	$7 \pm 3$
C800	$F_0$	$4.9 \pm 0.5$	$25 \pm 2$	$1.4 \pm 0.1$
C800	$F_0/2$	$3.7 \pm 0.7$	$25 \pm 2$	$1.0 \pm 0.1$
C800	$F_0/3$	$2.0 \pm 0.6$	$25 \pm 2$	$0.9 \pm 0.1$
C850	$F_0$	$5.3 \pm 0.4$	$25 \pm 2$	$2.0 \pm 0.2$
C850	$F_0/2$	$2.6 \pm 0.5$	$25 \pm 2$	$1.6 \pm 0.1$
C850	$F_0/3$	$2.3 \pm 0.4$	$25 \pm 3$	$1.8 \pm 0.1$

TABLEAU 4.1 – Parameters obtained from the fits of the  $\Delta T(t)/T$  curves in Fig. 4.3 and 4.4 using eq. 6.5. The maximum laser fluence is evaluated to  $F_0 = 3.6 \pm 0.9 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

channels. The relatively small influence of laser fluence on the dynamics of the OPTP signals is not compatible with the opening of an Auger-type recombination channel but rather suggests that the saturation limit of the various trap states is not reached at the highest laser fluence used for these experiments.

The role of the graphene-like coating on the photocarrier dynamics in GPSi-nCs resumes essentially in the creation of carbon-related defects at the Si/graphene interfaces [66]. Indeed, photocarriers can be injected into the graphene-like layer by the optical pump, but these should not contribute to the photoconductivity measurements obtained here for the following reasons. First, the graphene coating extends mainly in the direction transverse to the THz field so that transport in the direction parallel to the plane of the porous membrane is severely blocked. Secondly, previous studies have shown that the photocarrier relaxation/recombination dynamics in graphene is ultrafast, on the order of a few hundred femtoseconds [115, 116, 117, 118]: the contribution of these photocarriers to the  $\Delta T(t)/T$  signals would thus be barely perceptible on the time scale of our experiments.

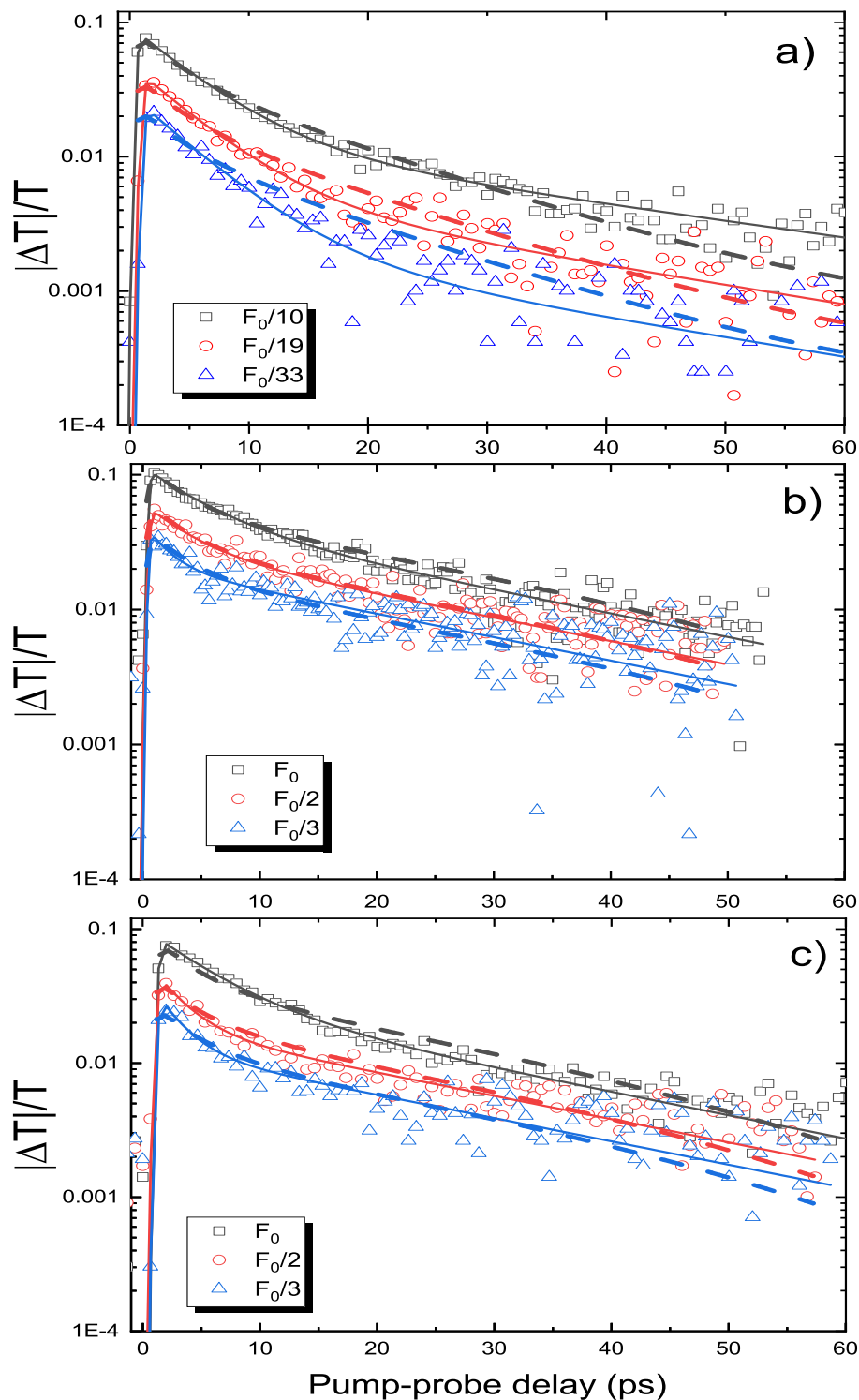


FIGURE 4.4 – OPTP measurements obtained for : (a) C750, (b) C800 and (c) C850 samples, for different laser fluence, where  $F_0 = 3.4 \pm 0.9 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . The solid lines correspond to the best fitting curves using the biexponential decay function eq. 6.5. The dotted lines represent the best fitting curves using the rate equations 6.6-6.8.

#### 4.4.3 Modeling the capture/recombination dynamics in GPSi-nCs

An in-depth analysis of the photocarrier dynamics can be made from a series of rate equations of the photocarrier populations occupying the different states relevant to the system under study. Figure 6.5 shows a diagram of the energy bands of Si nanocrystallites with valence band, conduction band and trap states located in the forbidden gap of the semiconductor. The different arrows in this diagram summarize the various mechanisms of generation, relaxation, capture and recombination of the photocarriers that are taken into account in our model. If the photoconductivity signal is dictated by the density of the photoelectrons present at the bottom of the conduction band  $n_1(t)$ , the following set of rate equations can be solved numerically to obtain its time evolution [44]

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = G(t) - \frac{n_2(t)}{\tau_c}, \quad (4.3)$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = \frac{n_2(t)}{\tau_c} - \frac{n_1(t)}{\tau_{trap}} \left(1 - \frac{n_t}{N_t}\right) + g_e n_t, \quad (4.4)$$

$$\frac{dn_t(t)}{dt} = \frac{n_1(t)}{\tau_{trap}} \left(1 - \frac{n_t}{N_t}\right) - g_e n_t - \frac{n_t}{\tau_{rec}}, \quad (4.5)$$

where  $n_2(t)$  corresponds to the density of hot photoelectrons and  $n_{trap}(t)$  represents the density of trapped photoelectrons. The density of hot photoelectrons generated by a Gaussian-like laser pulse is included in the term  $G(t)$ . The hot photoelectrons relaxation time is designated by  $\tau_c$ . In this model, the photoelectrons at the bottom of the conduction band are mainly captured by trap states in a characteristic time  $\tau_{trap}$  and we take into account the filling of these states via the term  $N_t$  which corresponds to the total density of these traps. Eq. 6.8 also includes a term for thermal reactivation of these trapped photocarriers via a generation rate ( $g_e$ ) which can be written as follows [44]

$$g_e = \frac{1}{\tau_{trap}} \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right), \quad (4.6)$$

where  $\Delta E$  is the activation energy and  $N_c$  the effective density of states in the conduction band. For the effective electron density of state, we consider the bulk silicon value of  $N_c$  which is about  $3.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  at 300 K [3]. Finally eq. 6.8 includes a recombination term of the trapped photoelectrons with holes in the valence band,

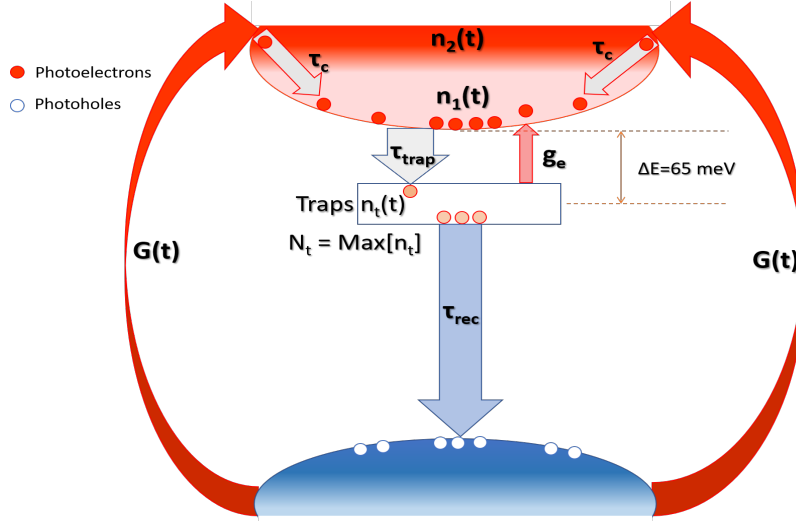


FIGURE 4.5 – Schematic of capture/recombination dynamics of GPSi-nCs as formulated using the system of rate equations 6.6-6.8.

characterized by a time  $\tau_{rec}$  which governs the dynamics of the  $\Delta T(t)/T$  signals, at longer times.

The OPTP data curves shown in Fig. 4.4 are well reproduced by the set of rate equations 6.6-6.8 fitting curves (dotted), with a limited number of adjustable parameters. The best fits were obtained for shallow trap states located at  $\Delta E = 65$  meV for all the GPSi-nCs. The initial capture times are about  $\tau_{trap} = 4.3 \pm 0.3$  ps,  $4.1 \pm 0.2$  ps and  $4.0 \pm 0.1$  ps, for the C750, C800 and C850 samples, respectively. The corresponding recombination times of the trapped carriers are  $\tau_{rec} = 110 \pm 36$  ps,  $100 \pm 26$  ps and  $90 \pm 17$  ps. These capture and recombination times do not show any significant evolution with the graphene deposition temperature. However, the density of traps formed during the graphene deposition process seems to be the key parameter that governs the photocarrier dynamics in our nanocrystallites. The initial photocarrier densities deduced from the experimental pump fluence  $F_0/10$  and  $F_0/2$  used for our mPSi and C750 samples are  $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , respectively. These values are consistent with the values  $5.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  obtained from the global fits of the  $\Delta T(t)/T$  data curve of these samples. Our results show that the density of traps significantly increases from about  $N_t = 3.0 \pm 0.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  in C750 to  $2.10 \pm 0.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  in C800 and C850 samples.

#### 4.4.4 Frequency-dependent photoconductivity

The temporal evolution of the frequency-dependent photoconductivity is obtained from the pump-induced changes in the transmitted THz pulse measured at a different pump-probe delays. Fig. 4.6 (a) shows the normalized  $\Delta T(t)/T$  signal obtained for the mPSi sample. Fig. 4.6 (b) shows the THz field transmitted through the sample with and without the optical pump, and measured at a fixed pump-probe delay where the photoconductivity reaches a maximum. Note that the signal is reduced in the presence of the optical pump because of the increased THz absorption due to the presence of extra photocarriers in the conduction bands of the Si nanocrystallites. The inset in Fig. 4.6 (b) illustrates the Fourier amplitudes of the THz waveforms from which the frequency-dependent photoconductivity curves were extracted. By monitoring the delay between the pump and the probe pulses, it is also possible to derive the photoconductivity at different pump-probe delays.

In systems where carriers are subject to weak localization, the photoconductivity can be described using the modified Drude-Smith formula [32]

$$\Delta\sigma(\omega) = \frac{Ne^2\tau'/m^*}{1 - i\omega\tau'} \left( 1 + \frac{c}{1 - i\omega/a} \right), \quad (4.7)$$

where  $e$  is the elementary charge,  $N$  is the excess photocarrier density,  $m^*$  is the effective mass, and  $c$  often referred as the *localization parameter* can vary from 0 to -1.  $\tau'$  is the effective scattering time defined as

$$\tau' = \left( \frac{1}{\tau} + \frac{2Rv_{th}}{d} \right)^{-1}, \quad (4.8)$$

where  $\tau$  is the bulk scattering time,  $R$  is the nanocrystallite boundary reflection coefficient,  $d$  is the average nanocrystallite size and  $v_{th}$  the photocarrier thermal velocity. The  $c$  parameter integrates the microscopic properties dictating the frequency behaviour of the real and imaginary parts of the photoconductivity at THz frequencies [32, 45]. Charge carrier dynamics with  $c = -1$  corresponds to a full localization of the carrier within the nanocrystallites : this phenomenon is reflected by a total suppression of the real part of the photoconductivity at zero frequency as well as the appearance of a negative imaginary counterpart of this complex photoconductivity, at low frequencies. For  $c = 0$ , the scattering event is isotrope and we

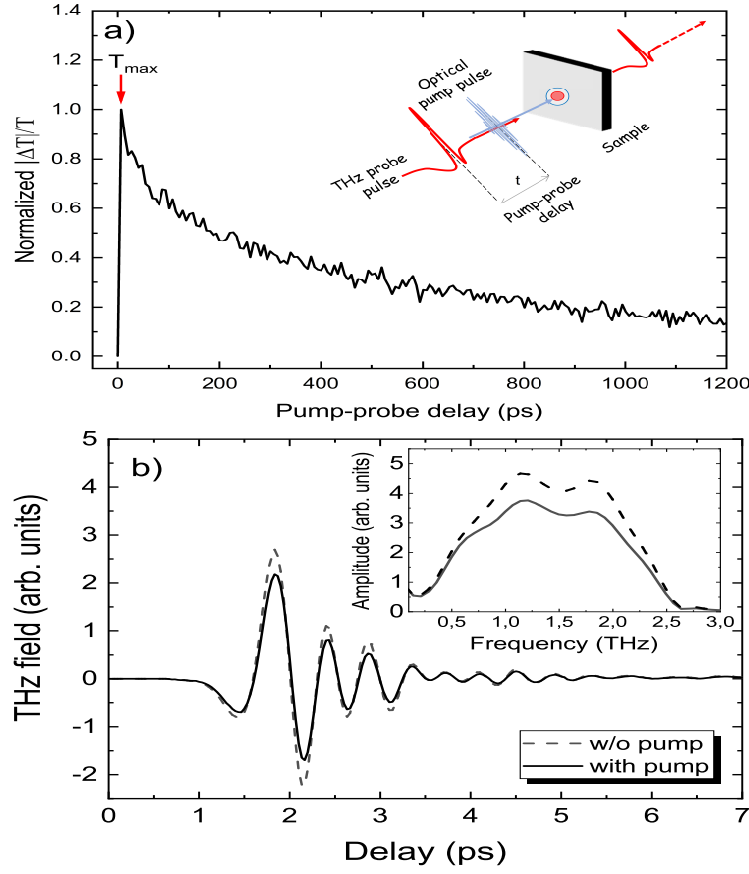


FIGURE 4.6 – (a) Normalized  $\Delta T(t)/T$  for mPSi. The inset depicts a schematic of the TRTS experiment. (b) Temporal shape of THz pulses and their corresponding Fourier amplitudes in the inset.

recover the classical Drude photoconductivity. In eq. 6.9, the parameter  $a$  represents the diffusive-restoring current rate induced by photocarrier density gradient at the boundaries of the nanocrystallites. It is defined as

$$a = \frac{12D'}{d^2} = \frac{12v_{th}^2\tau'}{d^2}, \quad (4.9)$$

where  $D'$  the modified diffusion coefficient. Fig. 4.7 illustrates the simultaneous fits of six  $\Delta\sigma(\omega)$  data curves using the modified Drude-Smith parameters  $N$ ,  $\tau'$  and  $c$  described in eq. 6.9, for each sample. These data curves are the real and imaginary parts of  $\Delta\sigma(\omega)$  taken at three different pump-probe delays. In these fits, the photocarrier density  $N = N_0 \exp(-t/\tau_{decay})$  is assumed to decay exponentially from

the total injected density  $N_0$  with an effective time  $\tau_{decay}$ . For the mPSi and C750 samples, the initial carrier density extracted from the fits in Fig. 4.7 using an effective mass  $m^*=0.26m_0$  is  $N_0 = 4.1 \pm 0.1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  and about  $1.1 \pm 0.4 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  for C800 and C850 samples. The photocarrier decay times extracted from this fitting procedure give  $\tau_{decay} = 80 \pm 1$  ps for mPSi,  $\tau_{decay} = 4.4 \pm 0.1$  ps for C750,  $\tau_{decay} = 2.9 \pm 0.1$  ps for C800 and  $\tau_{decay} = 2.4 \pm 0.1$  ps for C850 samples, respectively. These decay values are consistent with the values of the fast decay times associated with ultrafast capture by the surface trap states determined using the biexponential fitting values in Table 4.1 and are also similar to the  $\tau_{trap}$  values obtained from our capture/recombination model in GPSi-nCs.

A scattering time  $\tau' = 66 \pm 3$  fs and its corresponding effective mobility of  $\mu_{eff} = 446 \pm 20 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  were found for all our samples. This result is consistent with previous findings that graphene-like coating deposition process stabilizes mechanically the mesoporous structure [65] : since no deformation of the nanocrystallite occurs during the growth, the transport dynamics of photocarriers within the nanocrystallite network should remain unchanged, and perhaps might be modified at the surface the nanocrystallites. Therefore, the relatively high photocarrier mobility in the mPSi sample is preserved in GPSi-nCs despite the sharp rise in the trap states at the boundaries. This result is also consistent with the fact that diffusion at the nanocrystallites' boundaries has little effect on the scattering time  $\tau'$  as defined in eq. 4.8.

The best fitting values for the *localization parameter* are  $c = -0.727 \pm 0.001$  for mPSi,  $c = -0.774 \pm 0.002$  for C750,  $c = -0.940 \pm 0.010$  for C800 and  $c = -0.956 \pm 0.004$  for C850 samples, respectively. The increase in  $|c|$  with graphene-like coating deposition temperature is a good indication of the rise in photocarrier reflection at the nanocrystallites' boundaries since  $c$  is expected to increase exponentially with  $R$  as verified with Monte-Carlo simulations [32]. Moreover, the photocarrier localization is found to be nearly constant ( $c(t) = c$ ) as a function of the pump-probe delay. This behavior differs from time-varying localization phenomenon observed in other nanostructures like Si nanocrystals embedded in  $\sim 1.5$  nm thick  $\text{SiO}_2$  film [25, 119].



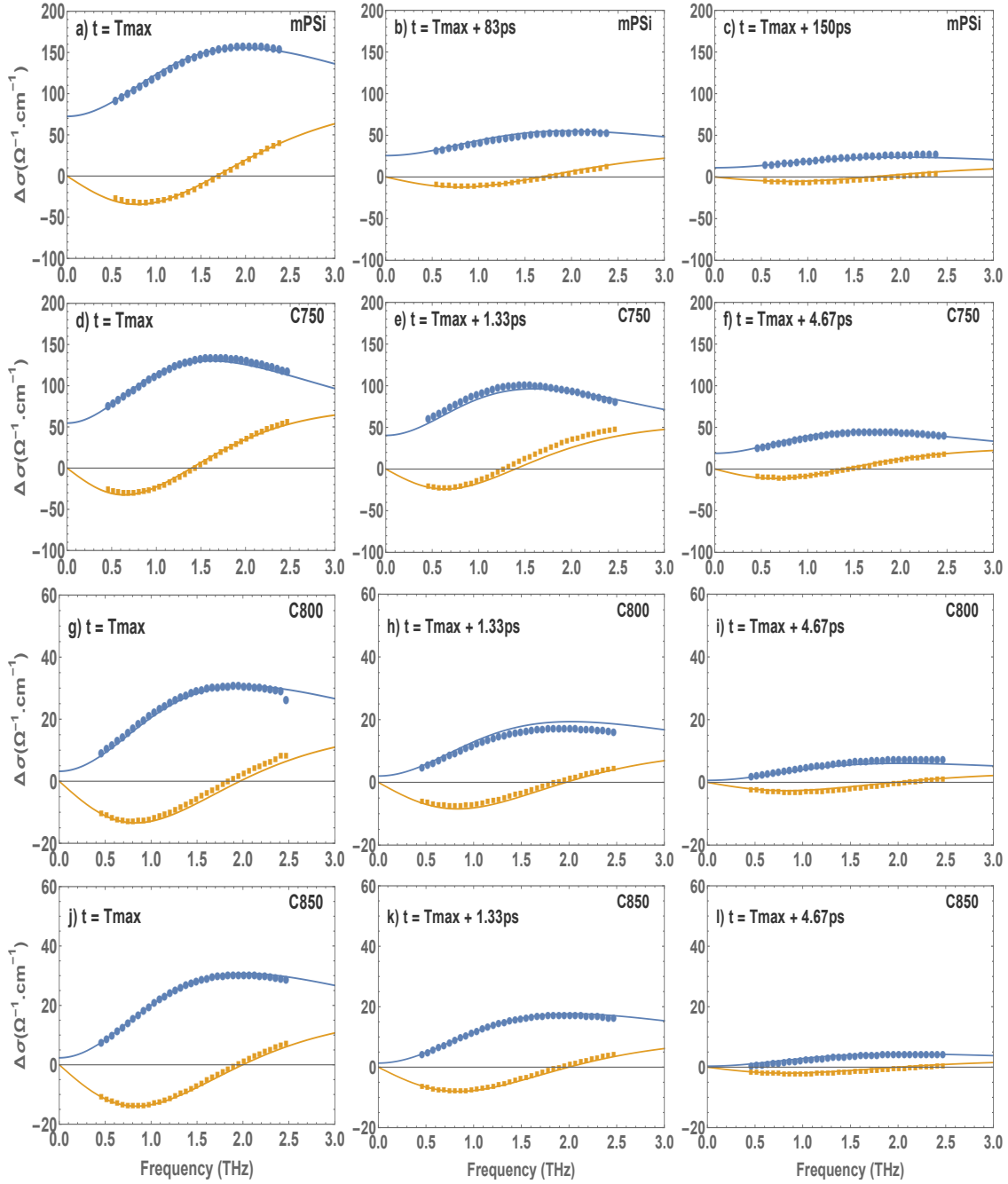


FIGURE 4.7 – Frequency-dependent photoconductivity  $\Delta\sigma(\omega)$  curves for the mPSi and GPSi-nC samples. The blue (orange) curves represent the real (imaginary) part of the photoconductivity. For each sample, all  $\Delta\sigma(\omega)$  curves at three pump-probe delays were simultaneously fitted using the modified Drude-Smith model ( eq. 6.9) with the photocarrier density decreasing as  $N=N_0 \exp(-t/\tau_{rec})$ .

In these structures, the time-varying long-range transport tracked by  $c(t)$  have been attributed to thermionic emissions [120], percolation-hopping [119, 121] and Schottky-like potential at nanocrystal boundaries [25, 120]. The Schottky-like potential arises as photocarriers get captured at interface states and ionize these states such that the barrier height is raised, resulting in the increase of the carrier backscattering probability. In our sample, the nearly time-independent  $c$ -value could imply that the interface potential barrier height is not significantly affected by charge-carrier accumulation at the Si nanocrystallite boundaries. This argument is consistent with the scenario where the maximum photocarrier density is significantly smaller than the density of traps  $N_t$  such that charge accumulation effects are negligible compared to the confining potential barrier. For the mPSi membrane, intergrain transport occurs via regions with a narrow potential barrier width where the nanocrystallites are almost in contact. The DC transport of photocarriers in the direction of the THz field could then be dominated by tunnelling between these nanocrystallites. The graphene deposition at high temperature tends to promote the growth of a thin layer of carbon oxides or SiC all around the nanocrystallites [46], thus suppressing the inter-grain connection regions that could remain in the mesoporous membrane. Si nanocrystallites are increasingly isolated from each other as the deposition temperature increases.

## 4.5 Conclusions

In summary, we have investigated the ultrafast photocarrier dynamics and terahertz photoconductivity in GPSi-nCs using TRTS. Temporal decay of the OPTP measurements are reproduced using a biexponential function. The low and long decay time components are associated with the capture of the photocarriers by surface traps and then the recombination of the photocarriers within these traps. For the mPSi sample, the values of the decay times are  $\tau_1 \sim 74$  ps and  $\tau_2 \sim 730$  ps. Both decay times are significantly reduced for the GPSi-nCs, typically to  $\tau_1 \sim 5$  ps and  $\tau_2 \sim 25$  ps. An analysis of the photocarrier capture/recombination dynamics based on a rate equations model with saturable traps allows to estimate the density of these traps in the GPSi nCs. The frequency-dependent photoconductivity of the GPSi-nCs and mPSi are well described by the modified Drude-Smith model

including diffusion-restoring currents. Our results show that the carrier mobility in mPSi is preserved for all our GPSi-nCs. The relatively high mobility and short photocarrier lifetime found in GPSi-nCs make these nanocomposites very attractive candidates for pulsed terahertz applications.

## 4.6 Acknowledgements

This work is financed by NSERC, CFI and FRQNT. D. J. Jubgang Fandio thanks O. Trépanier for valuable help in the numerical analysis of  $\Delta T/T$  data. The authors would like to thank H. Belmouaddine for scientific insights, G. Laliberté, P-L Karsenti and the 3IT nano staff for technical support.

## Chapitre 5

# Influence du niveau de dopage sur les propriétés de transport électroniques des nanofils de silicium

Ce chapitre aborde l'étude des propriétés électroniques de nanofils de silicium crus à différents niveaux de dopage de type n. L'influence des conditions de fabrication (dopage et substrat) ainsi que des conditions expérimentales (longueur d'onde d'excitation et fluence laser) seront présentées et comparées aux résultats précédemment obtenus sur des nanofils similaires fabriqués par notre collaborateur de recherche au laboratoire de technologies de la microélectronique (LTM) à Grenoble, en France.

## 5.1 Synthèse des échantillons

Les échantillons initiaux sont des nanofils de silicium crus sur substrat de silicium. Le procédé de croissance est basé sur un mécanisme thermodynamique s'opérant à l'interface vapeur-liquide-solide (VLS). La figure 5.1 illustre le procédé de fabrication des nanofils suivant l'approche *bottom-up*. Une fine couche d'Au d'environ 2 nm est déposée à basse pression ( $10^{-6}$ Pa) sur le substrat. Le substrat décoré est ensuite placé dans une chambre à réaction pour le dépôt en phase vapeur

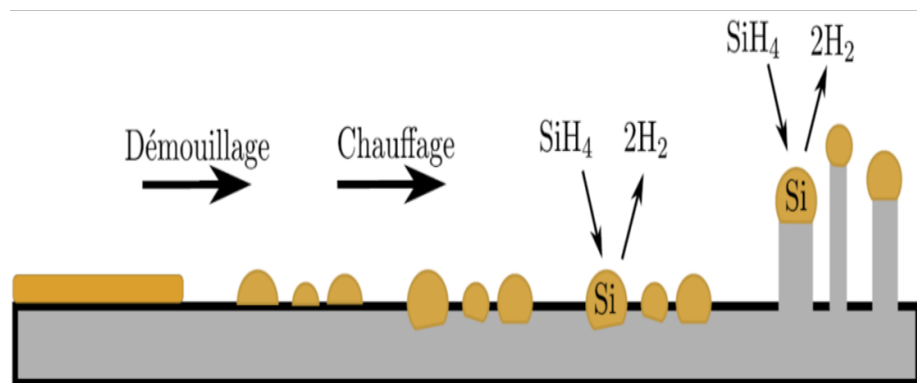


FIGURE 5.1 – Schéma de croissance de nanofils de silicium. Figure tirée de [5]

du silicium. Les températures considérées sont de  $600^{\circ}\text{C}$  pour des nanofils non-intentionnellement dopés et à plus grande température pour les échantillons dopés. Sous l'effet de la température, la couche métallique est transformée via un processus de démouillage en gouttelettes d'or de tailles variables qui agiront comme catalyseur pour la croissance des nanofils. Cette étape est importante car la position et la taille des gouttelettes déterminent la taille des nanofils et leur orientation. La seconde étape s'opère par le dépôt chimique en phase vapeur d'un gaz de silane ( $\text{SiH}_4$ ). Les molécules de silane sont dissociées en adatoms de silicium sur la surface du substrat chauffé et en molécules de  $\text{H}_2$ . Le  $\text{H}_2$  est évacué de la chambre tandis que les atomes de silicium s'incorporent aux gouttelettes d'or qui agissent comme un catalyseur. L'accumulation progressive du silicium dans les gouttelettes d'or mène à un point critique de saturation en silicium qui se précipite sous forme solide au bas de ces gouttelettes. Cette étape permet ainsi la croissance des nanofils. Les nanofils crus selon ce procédé présentent un faible dopage de type-p. Le dopage de type-n s'effectue par l'ajout d'un gaz de phosphine ( $\text{PH}_3$ ) durant la croissance des nanofils dans la chambre et c'est le ratio  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4$  qui détermine le niveau du dopage des nanofils [12].

Le contrôle de la température du substrat et du flux de gaz de silane dans la chambre de croissance permet aux adatoms de silicium de se déplacer sur la surface du substrat et le long des nanofils pour assurer leur croissance verticale. Une série de quatre échantillons de nanofils crus sur substrat de silicium semi-isolant a été étudié. Le choix d'un substrat de silicium semi-isolant plutôt que d'un substrat de silicium dopé est idéal pour les mesures THz. Toutefois, l'inconvénient du choix de

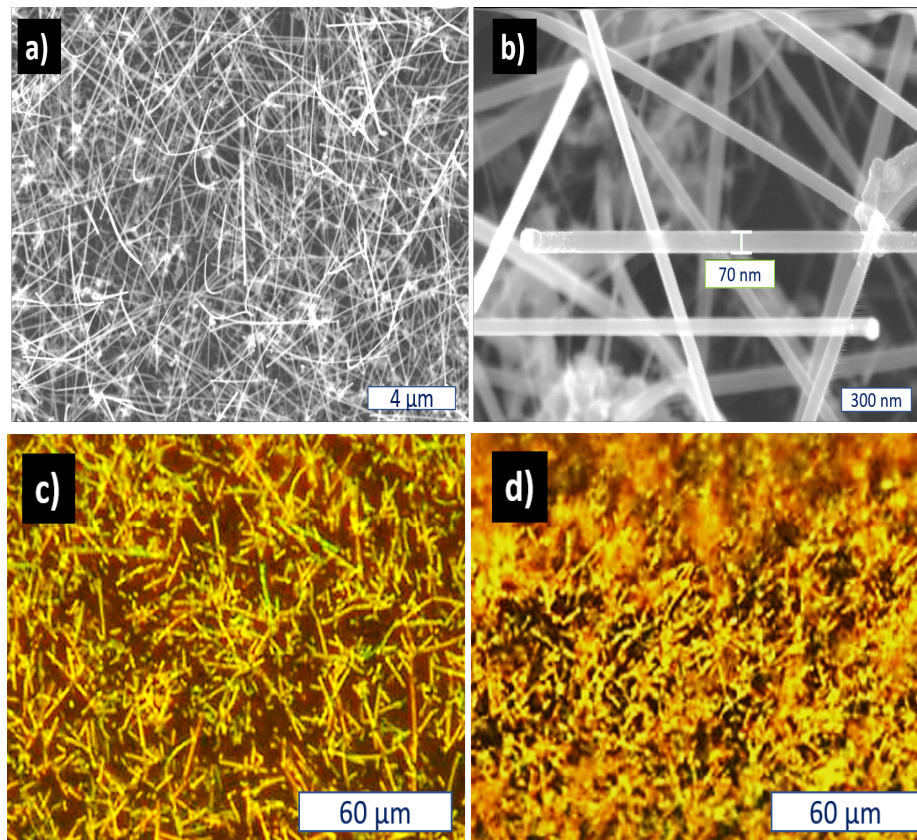


FIGURE 5.2 – (a)-(b) Image MEB de nanofils de silicium non-dopés crus sur silicium. Le diamètre moyen des nanofils est de 70 nm. Les images obtenues par microscopie optique des nanofils transférés sur acétate : (c) pour les nanofils non-dopés, (d) pour les nanofils dopés à  $1,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ .

ce substrat est que la croissance des nanofils se fait dans des directions aléatoires contrairement au cas du silicium dopé [12]. La série de nanofils est formée des échantillons non-intentionnellement dopés (désigné non-dopés) et des nanofils dopés à  $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  (SiP20),  $1,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (SiP40) et à  $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (SiP80).

La figure 5.2 (a)-(b) montre des images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanofils non-dopés crus sur substrat de silicium. Le diamètre moyen des nanofils est de 70 nm et leur longueur moyenne est estimée à  $4,3 \mu\text{m}$ . La densité surfacique des nanofils (NFs) non-dopé crus sur silicium est estimée à  $3,0 \pm 0,1 \text{ NFs}/\mu\text{m}^2$  par une méthode de croisement des nanofils décrite dans l'annexe du mémoire [5]. Cette valeur rentre dans l'intervalle de 1,5 -  $4,7 \text{ NFs}/\mu\text{m}^2$  déterminée à l'aide du logiciel de traitement d'image *ImageJ* [122]. Des nanofils ont également été

transférés de manière mécanique sur un mince film de cellulose d'acétate de  $22\ \mu\text{m}$  d'épaisseur (substrat commercial de Ted Pella Inc.). La figure 5.2 (c)-(d) montre les images de microscopie optique de deux de ces échantillons de nanofils transférés sur acétate. La faible résolution des images rend difficile l'estimation de la densité des nanofils. Malgré le fait que les nanofils soient brisés via l'application d'une pression dans une direction particulière, on note que ceux-ci ont une orientation aléatoire similaire à celle des nanofils crus sur silicium. Les nanofils dopés semblent former des agrégats. Ces agrégats pourraient influencer la dynamique et le transport des photoporteurs dans cet échantillon en favorisant la diffusion des porteurs entre nanofils.

## 5.2 Spectroscopie THz résolue dans le temps

### 5.2.1 Effet du substrat sur la dynamique des photoporteurs

Des mesures de POST ont été prises et analysées pour comprendre la dynamique de capture et de recombinaison des photoporteurs. Ces mesures ont été prises à température ambiante sous l'excitation de la pompe à 800 nm et à la fluence laser de  $3,6 \pm 0,9\ \text{mJ.cm}^{-2}$  par pulse. Le diamètre ( $1/e^2$  de la largeur) du faisceau optique est de 4,1 mm. À 800 nm, le coefficient d'absorption dans du silicium massif est d'environ  $8 \times 10^2\ \text{cm}^{-1}$ , ce qui représente une profondeur de pénétration de faisceau de l'ordre de  $12\ \mu\text{m}$ . Il est difficile d'estimer la fraction de l'intensité lumineuse incidente effectivement absorbée pour le film mince de nanofils inclinées car le coefficient d'absorption est moins bien connu pour ce système. Toutefois considérant l'inclinaison moyenne des nanofils et le fait que le facteur de remplissage des nanofils en surface soit  $\sim 0,8$ , on s'attend à ce que la profondeur de pénétration du faisceau soit bien supérieure à l'épaisseur effective du réseau dense de nanofils (estimée à environ  $5 \pm 1\ \mu\text{m}$ ). Les mesures POST prises avec une pompe à 800 nm montrent effectivement une contribution importante des photoporteurs générés en profondeur dans le substrat de silicium. En effet, les mesures effectuées sur les échantillons de nanofils crus sur substrat de silicium ont révélé des temps de vie très grands. La figure 5.3 illustre ces mesures POST pour l'échantillon de nanofils non-dopés

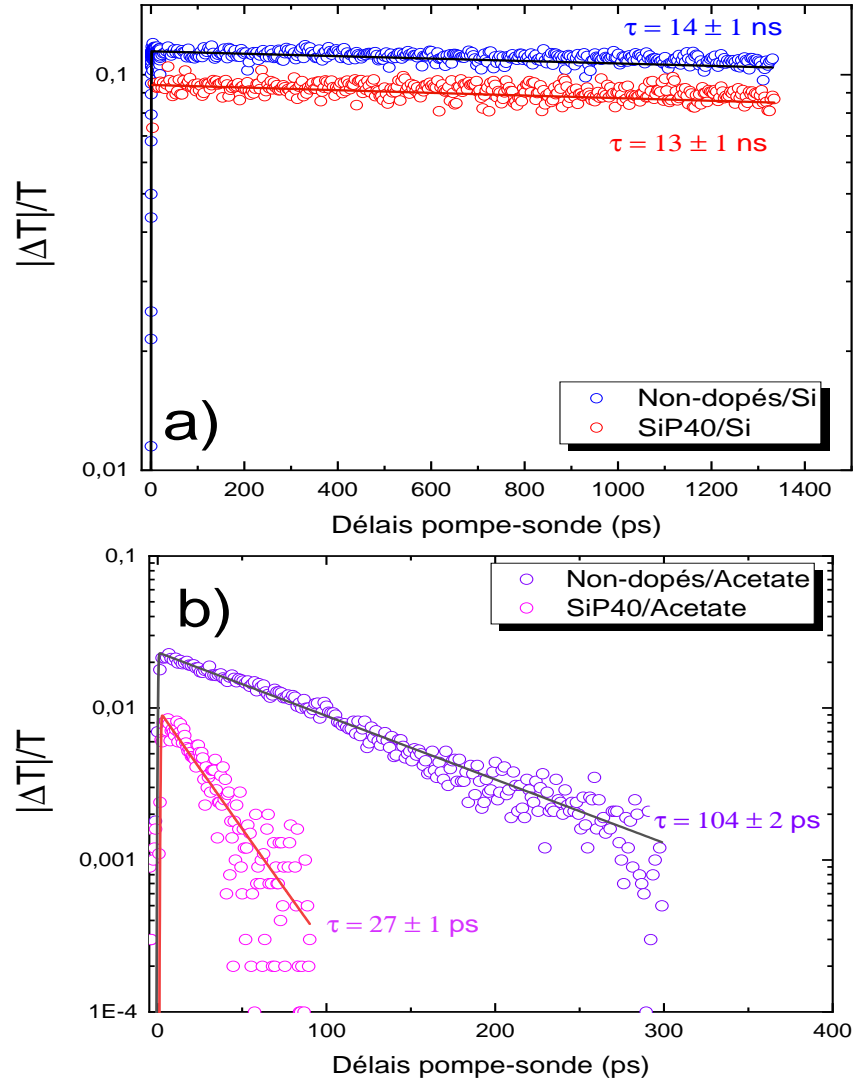


FIGURE 5.3 – Courbes de  $\Delta T/T$  de nanofils non-dopés et de nanofils dopés à  $1,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (SiP40) : (a) cru sur substrat de silicium, (b) posé sur un substrat d'acetate.

et l'échantillon de nanofils dopés (désigné SiP40). Les ajustements de courbes correspondants sont obtenus à partir de la fonction :

$$\frac{|\Delta T|}{T} = a \operatorname{erfc} \left( \frac{-t}{\tau_r} \right) \exp \left( \frac{-t}{\tau} \right), \quad (5.1)$$

avec  $\tau_r$  le temps de montée du signal  $\Delta T/T$  et  $\tau$  le temps de décroissance. En fixant



$\tau_r = 0,3$  ps, le temps de vie des photoporteurs est de  $14 \pm 1$  ns et de  $13 \pm 1$  ns pour les nanofils non-dopés et dopés à  $1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  crus sur substrat de silicium, respectivement. Ces temps de vie sont considérablement réduits respectivement à  $104 \pm 2$  ps et à  $27 \pm 1$  ps lorsque ces nanofils sont transférés sur un substrat d'acétate. Les longs temps de vie observés pour les nanofils crus sur silicium témoigne de la contribution majeure des porteurs générés dans le substrat cristallin de silicium. La dynamique des signaux de  $\Delta T/T$  des échantillons de nanofils transférés sur acétate est donc plus représentative de la dynamique de capture/recombinaison des photoporteurs dans ces nanofils. La valeur de  $\tau \sim 100$  ps dans les nanofils non-dopés est d'un ordre de grandeur plus petit que le temps de recombinaison radiative bande-à-bande dans le silicium cristallin. Cette chute du temps de vie s'explique principalement par la recombinaison rapide additionnelle des photoporteurs près de la surface selon :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{volume}} + \frac{4S}{d}, \quad (5.2)$$

avec  $S$  la vitesse de recombinaison des porteurs près de la surface des nanofils,  $d$  le diamètre des nanofils et  $\tau_{volume}$  le temps de vie des porteurs dans le volume des nanofils. La vitesse de recombinaison en surface est de l'ordre de  $1,1-1,8 \times 10^3$  cm/s dans des nanofils de silicium de diamètres similaires à ceux des échantillons de la présente étude [16]. Le dopage des nanofils semble avoir pour effet de diminuer le temps de décroissance, mais cet effet sera discuté davantage dans la section 5.2.2. Par ailleurs, la dynamique des porteurs décrite dans cette étude semble différente de celle observée dans des nanofils crus précédemment par le même groupe de recherche [12]. Cette étude a révélé une décroissance biexponentielle des courbes de  $\Delta T/T$  avec un temps rapide  $\tau_1$  associé à la capture et à la recombinaison non-radiative (capture des porteurs et recombinaison Auger) des trous dans des pièges en surface :  $\tau_1 = 3 \pm 1$  ps dans les nanofils non-dopés et de  $1,4 \pm 0,5$  ps dans des nanofils ayant un niveau de dopage similaire à celui de l'échantillon SiP40. Dans cette étude antérieure, le temps lent de  $\tau_2 = 10 \pm 1$  ps pour les nanofils non-dopés et d'environ 20 ps dans les nanofils dopés a été associé à la capture des porteurs restants [12]. Les temps de vie relativement plus grand et l'existence d'un seul canal de décroissance observés dans la présente étude sont de bons indicateurs d'une diminution de la densité des pièges en surface et ceci suggère une meilleure passivation de la surface des nanofils lors de la fabrication.

## 5.2.2 Effets du dopage sur la dynamique des photoporteurs

La figure 5.4 présente les courbes de  $\Delta T/T$  des échantillons de nanofils non-dopés et des nanofils dopés sur substrat silicium. Ces mesures sont obtenues avec une pompe centrée à 400 nm à la fluence de  $290 \pm 70 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$ . Toutes les courbes sont ajustées à l'aide de l'équation 5.1 avec un temps de montée  $\tau_r$  fixé à 0,5 ps. Le temps de vie  $\tau = 5,9 \pm 0,2$  ns pour l'échantillon de nanofils non-dopés. Ce temps diminue à  $\tau = 4,9 \pm 0,2$  ns,  $\tau = 2,4 \pm 0,1$  ns et  $\tau = 1,3 \pm 0,1$  ns pour les nanofils dopés à  $6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  (SiP20),  $1,5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  (SiP40) et  $5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  (SiP80), respectivement, car le coefficient d'absorption augmente d'environ un facteur 100 lorsque l'on pompe à 400 nm plutôt qu'à 800 nm. Ainsi la longueur de pénétration du faisceau optique à 400 nm est estimée à 100 nm, dans le cas de silicium massif. Dans le cas d'un réseau de nanofils cette valeur est toujours difficile à estimer mais on s'attend tout de même à ce que la fraction de l'intensité incidente absorbée dans la couche de nanofils soit largement augmentée. En comparant les résultats de la figure 5.4 à ceux de la figure 5.3 (a), on note que l'allure des cinétiques permet néanmoins d'apprécier plus clairement l'effet du dopage. La diminution du temps de vie avec le niveau de dopage est cohérente avec une augmentation de pièges induits par cette incorporation de dopants ou par l'effet de ces dopants sur la qualité cristalline des nanofils. Cette hypothèse se vérifie par la diminution du signal maximum  $\Delta T/T$  avec le niveau du dopage et aussi par l'évolution des courbes  $\Delta T/T$  obtenues des nanofils transférés sur substrats d'acétate et pompés à 800 nm. Dans ce dernier cas, la figure 5.5 montre que le temps de vie décroît de 104 ps dans les nanofils non-dopés à typiquement 22 ps et 27 ps dans les échantillons de nanofils dopés à  $6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  (SiP40) et  $1,5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  (SiP40), respectivement.

Pour les nanofils transférés sur acétate, l'évolution du temps de décroissance des signaux de photoconductivité résolue en temps avec le niveau de dopage ne suit pas la tendance attendue. Ce désaccord peut être attribuable au fait qu'il est très difficile d'obtenir des densités comparables de nanofils transférés sur acétate, d'un échantillon à l'autre. En effet, la figure 5.2 (d) montre la présence de quelques agrégats de nanofils dans l'échantillon de nanofils SiP40 transférés sur le film d'acétate. Ces agrégats favoriseraient le transfert de photoporteurs d'un nanofil à un autre et contribueraient ainsi à une légère augmentation du temps de vie mesuré. Ainsi, en considérant qu'une forte densité d'agrégats de nanofils est formée lors du transfert

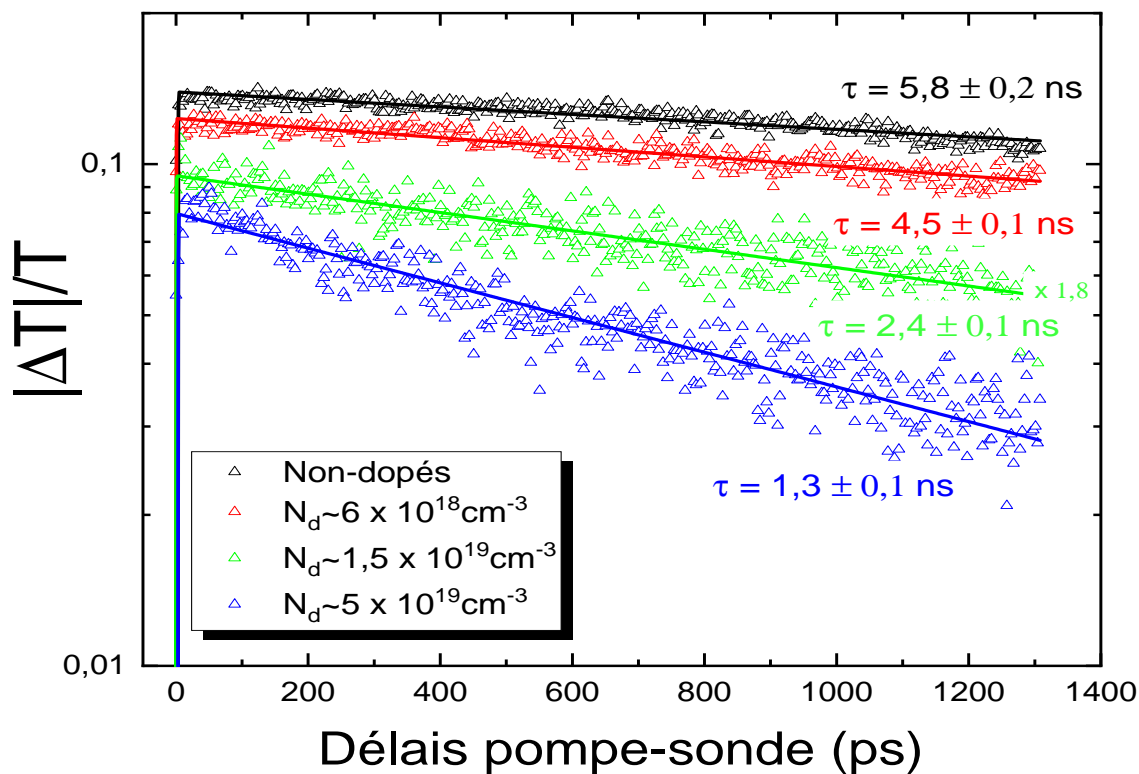


FIGURE 5.4 – Courbes de  $\Delta T/T$  dans échantillons de nanofils tels que crus sur substrat de silicium, obtenues pour une pompe à 400 nm. Toutes les mesures sont faites à la fluence laser de  $290 \pm 70 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$  par pulse.

des nanofils de l'échantillon SiP40, le temps de vie correspondant serait plus grand que le temps de vie de l'échantillon SiP20 où la densité d'agrégats de nanofils est plus faible. Notons également que les interactions dipolaires entre le film isolant d'acétate et le réseau dense de nanofils peut induire des champ locaux qui modifient la dynamique de recombinaison des photoporteurs injectés optiquement dans les nanofils : ces effets ont peu été étudiés dans la littérature et il est difficile de faire des prédictions à ce point-ci.

On aimerait croire que les cinétiques des signaux obtenus sur nanofils tels crus sur substrat de silicium (figure 5.4) soient représentatives de la véritable dynamique des photoporteurs dans ces nanofils mais les résultats obtenus pour les nanofils transférés sur acétate suscitent des interrogations. Les plus grandes valeurs de temps de vie des photoporteurs obtenues dans les échantillons de nanofils crus sur silicium, pourraient encore une fois être associées à une contribution des photopor-

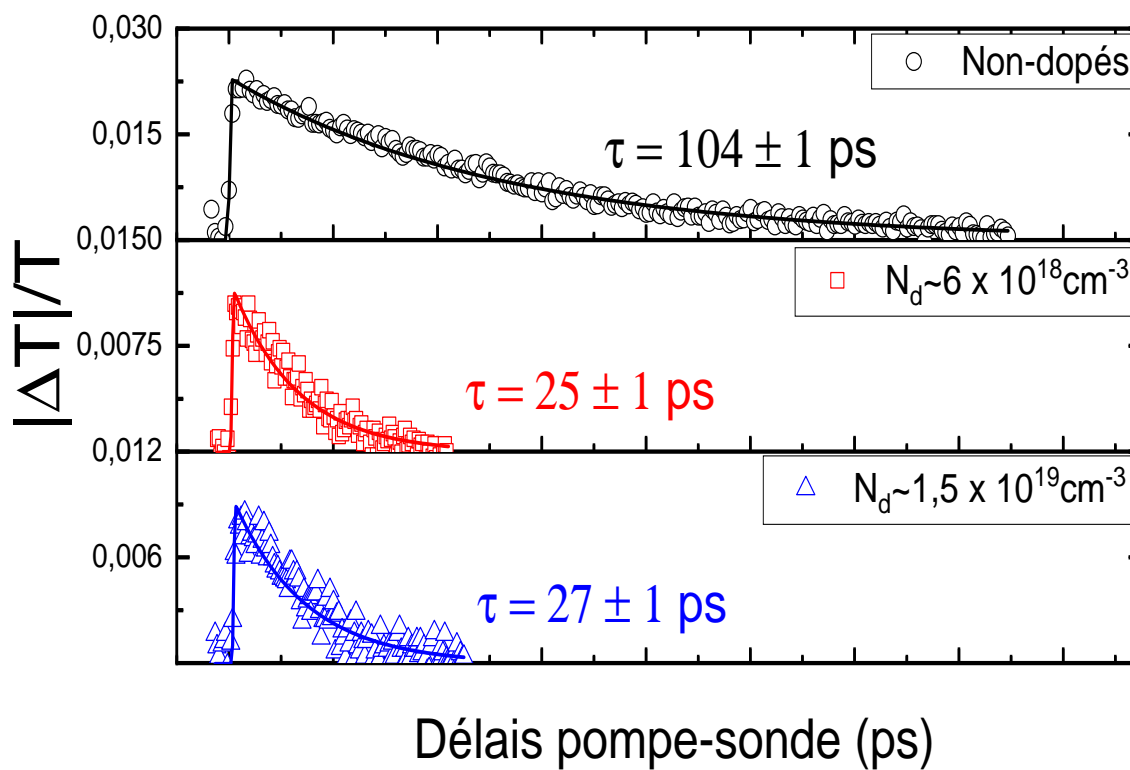


FIGURE 5.5 – Courbes de  $\Delta T/T$  de nanofils transférés sur substrat d'acetate et pompés à 800 nm. Toutes les mesures sont faite à la fluence laser de  $3,6 \pm 0,9 \text{ mJ.cm}^{-2}$  par pulse.

teurs injectés directement dans le substrat de silicium. Notons que la décroissance mono-exponentielle des signaux de  $\Delta T/T$  observée à la figure 5.4 est quelque peu surprenante si l'on considère la contribution de deux types de populations de photopORTEURS (ceux injectés dans le substrat et ceux injectés dans la couche mince de nanofils) possédant des dynamiques de recombinaison très différentes. Ce résultat reste encore inexpliqué.

Dans les travaux précédents de notre groupe de recherche, la capture ultra-rapide des porteurs par des pièges ionisés constitue le mécanisme dominant lié à la chute du temps de vie des porteurs. Par conséquent, la capture des porteurs par des pièges serait à l'origine de la dynamique des photopORTEURS dans les nanofils dopés. L'évolution des cinétiques à différentes fluences laser permettraient de mieux comprendre cette dynamique des porteurs.

### 5.2.3 Effet de la fluence laser

La figure 5.6 (a)-(c) montre les courbes de  $\Delta T/T$  des échantillons de nanofils transférés sur substrat d'acétate et pompés à 800 nm à différentes fluences laser. La fluence laser maximale  $F_0 \sim 3,6 \text{ mJ}/(\text{cm}^2 \cdot \text{pulse})$  correspond à une densité des porteurs injectés de  $N_{max} \sim 4,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . À cette fluence laser, le temps de vie des photoporteurs est de  $104 \pm 1 \text{ ps}$ ,  $22 \pm 1 \text{ ps}$  et  $27 \pm 1 \text{ ps}$  dans les nanofils non-dopés, dopés à  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et à  $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  respectivement. De manière générale, le temps de vie des photoporteurs varie très peu avec les fluences laser considérées. Cependant, dans les nanofils non-dopés il varie de 48 ps à fluence minimale à 104 ps à fluence maximale.

La faible variation du temps de vie des photoporteurs  $\tau$  avec la fluence laser dans les échantillons de nanofils est cohérente avec la capture des pièges selon la théorie de Shockley-Read-Hall [53]. Toutefois, il pourrait aussi avoir la présence de pièges saturables tels qu'observés dans des précédentes études de nanofils de silicium [5, 12]. Ces types de pièges seraient à l'origine de l'augmentation du temps de vie dans les nanofils non-dopés jusqu'à la fluence seuil de  $0,5F_0$  où les pièges sont saturés et le temps de vie devient constant.

La figure 5.6 (d) montre une évolution sous-linéaire du maximum du signal  $\Delta T/T$  avec la fluence laser. Pour des fluences laser inférieures à 50% de la fluence maximale, la densité des photoporteurs générés dans les nanofils semble proportionnelle à la fluence laser. Au-delà de cette fluence seuil, l'écart du profil linéaire de la courbes peut s'expliquer par une modification des propriétés de transport avec l'augmentation de la fluence laser. Ce comportement est cohérent avec la présence de plasmons de surface dont la fréquence varie avec la densité des photoporteurs [12, 13, 56].

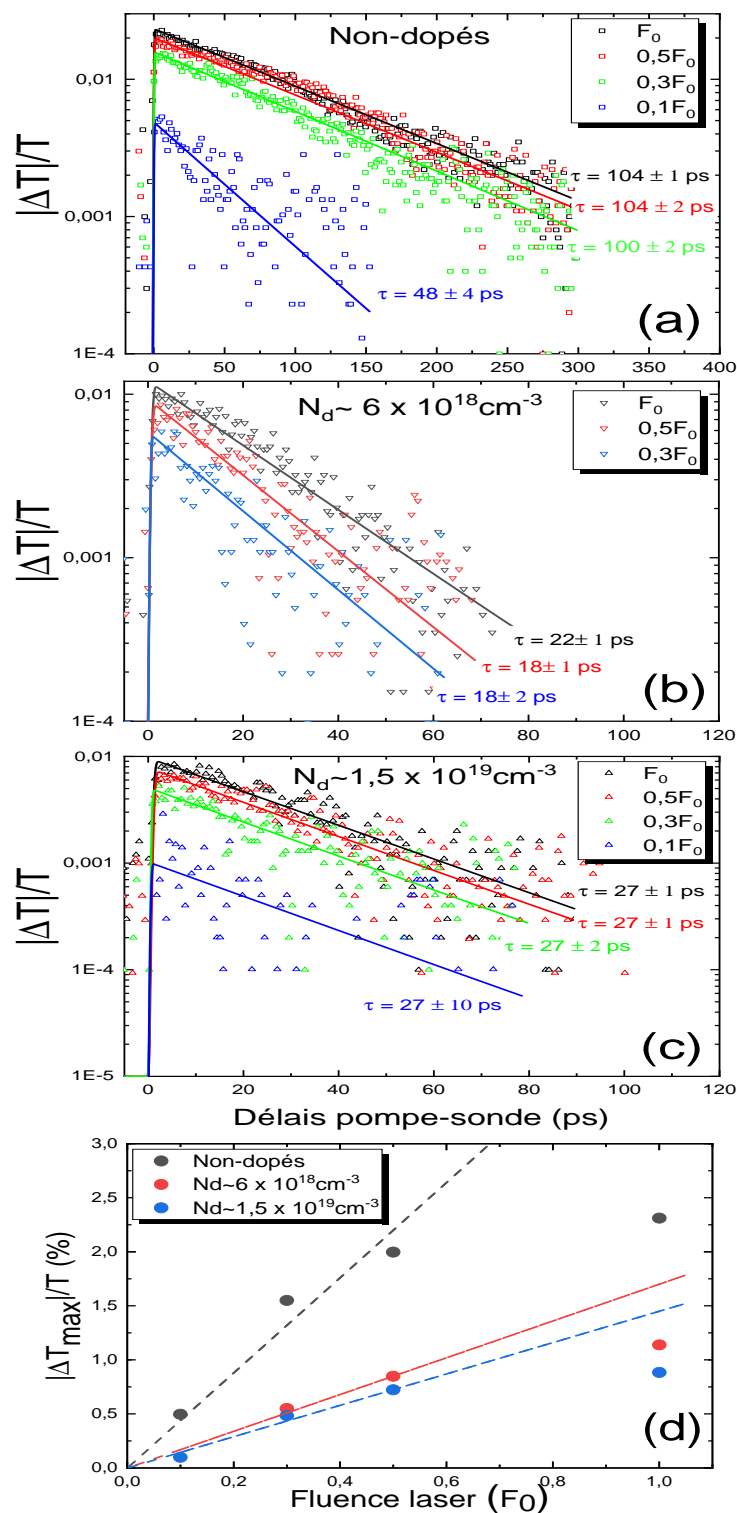


FIGURE 5.6 – (a)-(c) : Courbes de  $\Delta T/T$  de nanofils de silicium à différentes fluences laser. Le temps de vie des photoporteurs augmente avec le fluence laser.  $F_0 \sim 3,6 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ . (d) Évolution du maximum du signal  $\Delta T/T$  avec la fluence laser.

### 5.3 Photoconductivité résolue en fréquence

La photoconductivité résolue en fréquence des nanofils peut être évaluée à partir de la transformée de Fourier des traces temporelles des impulsions THz transmises à travers l'échantillon avec et sans la pompe optique. La partie réelle et la partie imaginaire de la photoconductivité sont extraites expérimentalement à partir de l'équation 2.15.

Des mesures de photoconductivité résolue en fréquence ont été faites sur des nanofils transférés sur l'acétate avec une pompe à 800 nm, mais les faibles signaux  $\Delta T_{max}/T \sim 2\%$  même à la fluence maximale du montage rendent difficile l'exploitation des données. Par ailleurs, d'autres mesures ont été faites sur les nanofils crus sur silicium avec une pompe optique à 400 nm et à 800 nm. Toutefois, les spectres de photoconductivité obtenus ont montré un transport de type Drude. Ce comportement est plus cohérent avec le transport des photoporteurs dans le substrat que le comportement attendu du transport dans les nanofils. Une hypothèse réaliste est que le faisceau d'excitation génère majoritairement des photoporteurs dans le substrat de silicium surtout pour la pompe à 800 nm. Pour la pompe à 400 nm, ces résultats restent quelque peu surprenants considérant la proportion plus grande de photoporteurs générés dans le film dense de nanofils. La contribution des nanofils au transport total serait alors négligeable d'où l'observation d'un transport de type Drude. L'ajustement des courbes de photoconductivités avec un modèle mixte Drude (pour les porteurs dans le volume) et Drude-plasmon (pour les porteurs dans les nanofils) n'a pas permis d'extraire des paramètres physiques (poids du transport Drude-Plasmon, facteur géométrique des nanofils) pertinents. Toutefois, les résultats présentés dans la section précédente qui démontrent une amélioration de la passivation de la surface des nanofils, pourrait présager une mobilité plus grande que la valeur de  $190 \pm 40 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  déterminée par une étude précédente de notre groupe de recherche [12].

Face à ces limites d'ordre technique, une perspective à l'étude du transport dans ces nanofils sera un transfert des nanofils à forte densité sur un substrat non-absorbant de la pompe optique tel que le quartz. Une autre approche serait de faire la croissance des nanofils directement sur un substrat non-absorbant. Ces deux approches favoriseraient la présence d'une forte densité de nanofils et limiterait tout effet du

substrat sur les propriétés de transport.

## 5.4 Résumé du chapitre

Ce chapitre s'est consacré à l'étude de la dynamique de capture/recombinaison et du transport de charges dans une série de nanofils crus par mécanisme VLS. Les effets du substrat et du dopage sur la dynamique des photoporteurs sont discutés. Il en ressort que l'illumination d'une pompe optique à 800 nm génère des porteurs dans le substrat qui contribuent fortement au temps de vie des photoporteurs. Il est possible d'étudier la photoconductivité résolue en temps dans ces nanofils en les transférant sur substrat d'acétate. Les temps de vie caractéristiques sont alors de 100 ps pour l'échantillon de nanofils non-dopés et de d'environ 25 ps pour l'échantillon de nanofils dopés. Dans le cas des échantillons de nanofils sur Si, tels crus, il a également été possible de mettre en évidence, un effet de réduction du temps de décroissance des signaux de  $\Delta T/T$  avec l'augmentation du niveau de dopage, en pompant à 400 nm plutôt qu'à 800 nm. Ce changement de l'énergie de la pompe se traduit par une contribution plus faible des photoporteurs générés dans le substrat de Si au signal de photoconductivité total de l'ensemble nanofils + substrat. Il faudrait réussir à enlever la contribution des photoporteurs générés dans le substrat afin d'obtenir des cinétiques plus représentatives de la dynamique de capture/recombinaison des porteurs dans les nanofils isolés.

L'étude du transport de charge dans les nanofils de silicium a été faite, mais les résultats obtenus sont inexploitable pour diverses raisons. Pour les échantillons de nanofils crus sur silicium, la photoconductivité provient majoritairement du substrat de silicium pour les excitations considérées, ce qui rend difficile l'extraction de la contribution propre aux nanofils. Pour les nanofils transférés sur substrat d'acétate, la faible absorption des nanofils donne lieu à de très petites variations du signal THz avec et sans pompe ( $\Delta T/T \leq 2\%$ ) et rend très difficile l'exploitation des données. Une perspective à cette partie de l'étude seraient la croissance des nanofils sur un substrat non-absorbant à la longueur d'onde d'excitation. Une autre approche intéressante serait le transfert d'une plus grande densité de nanofils sur un substrat non-absorbant.



## Chapitre 6

# Dynamique de ultra-rapide des photoporteurs dans des couches polycristallines d'InGaAs photoconductrices

### 6.1 Avant-propos

L'InGaAs est un alliage ternaire très convoitée dans le developpement des photodétecteurs dans l'infrarouge et pour la communication ultra-rapide. Au cours des dernières années, il est utilisé comme substrat photoconducteur ultra-rapide pour les émetteurs et détecteurs THz pouvant opérer à des longueurs d'ondes centrées à 1550 nm. Dans cette perspective, il est un matériau de choix pour l'intégration à des systèmes fibrés et le developpement de dispositifs THz compacts [123].

L'InGaAs cristallin possède une structure du type Zinc Blende et son réseau de Bravais cubique face centrée a pour paramètre de maille  $a = 5.869 \text{ \AA}$ . Les propriétés optiques et électroniques de l'InGaAs dépendent de la densité d'atome d'indium contenu dans l'alliage. La figure 6.1 illustre la structure de bande de l'InGaAs. Le gap direct correspond à la vallée  $\Gamma$  des électrons et des trous. Dans sa nomenclature

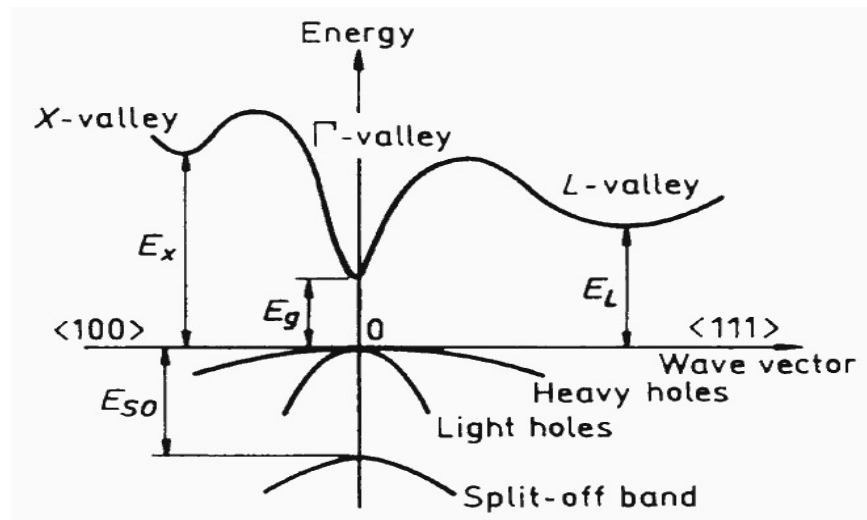


FIGURE 6.1 – Structure de bande de l'InGaAs. Figure tirée de [6].

In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As, le gap direct  $E_g$  et les bandes  $E_L$  et  $E_X$  varient avec  $x$  selon les fonctions empiriques [6] :

$$E_g(\text{eV}) = 0.36 + 0.63x + 0.43x^2, \quad (6.1)$$

$$E_L(\text{eV}) = 1.08 - 0.02x + 0.65x^2, \quad (6.2)$$

$$E_X(\text{eV}) = 1.37 - 0.63x + 1.16x^2, \quad (6.3)$$

à température ambiante. Ainsi, pour les couches de In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As utilisées dans le cadre de cette étude,  $E_g = 0.751$  eV est juste au dessous de l'énergie des systèmes fibrés opérants à 1550 nm. La masse effective des électrons (trous) dans la vallée  $\Gamma$  (bande de valence) est de  $0.041m_0$  ( $0.363m_0$ ).

Dans son état cristallin, le In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As est trop peu résistif ( $<0,1 \Omega\cdot\text{cm}$ ) et le temps de vie des photoporteurs beaucoup trop long pour les dispositifs THz pulsés [124, 125]. Pour pallier à ce problème, plusieurs solutions sont proposées notamment, les hétérostructures de In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As dopées en Be ou encore les alliages d'InGaAs avec incorporation de nanoparticules d'ErAs dopées en Be [126, 125]. Toutefois, peu de structures parmi ces dernières offrent un intérêt commercial car elles requièrent des procédés de croissance épitaxiales complexes [126]. À cet effet, certains groupes de recherche se sont intéressés à des procédés post-croissance. L'implantation ionique à froid suivie d'un recuit thermique rapide permet

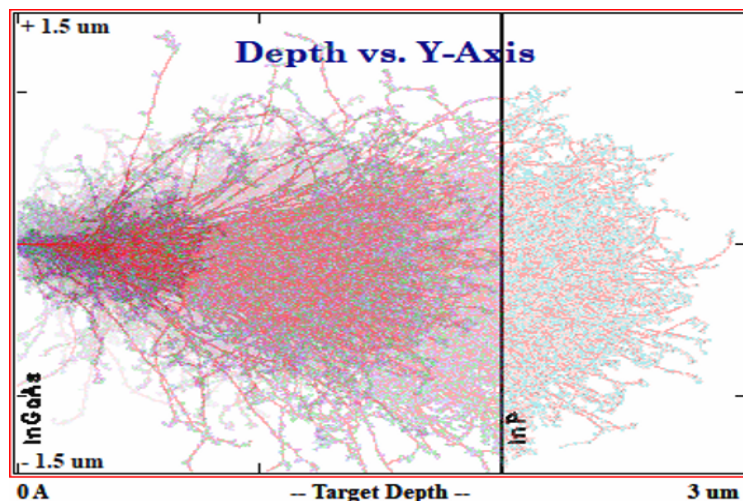


FIGURE 6.2 – Simulation de Monte Carlo de l'implantation de la couche d' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$  implantée en ions Fe à multi-énergie (0,35, 0,65, 1,8, 2,08, 3,54) MeV. Simulations réalisées à partir du logiciel *stopping and range of ions in matter* (SRIM) [7].

d'obtenir des couches à très forte résistivité et aux temps de vie inférieurs à 1 ps [34, 127]. Par ailleurs, l'implantation multi-énergies s'avère efficace pour amorphiser uniformément la couche et la rendre très résistive. La figure 6.2 montre une simulation de Monte Carlo de l'implantation en ions Fe à multi-énergies (0,35, 0,65, 1,8, 2,08, 3,54) MeV d'un film d' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  de  $2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. L'implantation crée des défauts dans la structure cristalline du film d'InGaAs sur une profondeur d'environ  $2,5\ \mu\text{m}$ , ce qui rend la couche totalement amorphe. Le substrat d'InP est partiellement amorphisé en surface mais demeure cristallin en profondeur. En considérant la fluence ionique de  $5 \times 10^{14}\ \text{cm}^{-2}$  fournie par notre collaborateur, et le ratio défauts/ions de 18311 obtenu de la simulation, la densité des défauts dans la couche implantée non-recuite est évaluée à  $9,2 \times 10^{18}\text{cm}^{-2}$ .

Cet article est dédié à l'étude des propriétés de transport et des mécanismes de capture/recombinaison des photoporteurs dans une couche d' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  cru sur un substrat d'InP. La couche ternaire est implantée à plusieurs énergies (0,35, 0,65, 1,8, 2,08, 3,54) MeV. L'emphasis sera mis sur l'influence de la température de recuit sur les propriétés électroniques des couches afin de déterminer le bon accord temps de vie court, haute mobilité des porteurs requis pour la fabrication des dispositifs THz pulsés.

### Auteurs et affiliations

- Défi Junior Jubgang Fandio : candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, faculté des sciences, département de physique.
- Bouraoui Ilahi : professionnel de recherche, Université de Sherbrooke, faculté des sciences, Institut Quantique.
- Maxime Dion : professionnel de recherche, Université de Sherbrooke, Faculté de Science. Institut Quantique
- Branko Petrov : Scientifique R&D, Excelitas Technologies Corp.
- Richard Arès, professeur, Université de Sherbrooke, faculté de génie, département de génie mécanique.
- Denis Morris : professeur, Université de Sherbrooke, faculté des sciences, département de physique.

**État de l'acceptation :** Version publiée le 20 juillet 2021, et reproduite selon les clauses de la compagnie d'édition IOP : © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

**Revue :** J. Phys.: Condens. Matter 33 385701 (2021), DOI: [10.1088/1361-648X/ac1093](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac1093).

**Titre français :** Dynamique de ultra-rapide des photoporteurs dans des couches polycristallines d'InGaAs photoconductrices.

**Contribution au document** Ma contribution personnelle dans cet article consiste principalement dans les mesures de pompe-optique sonde-THz et dans l'analyse de toutes les données (pompe-optique sonde THz, et diffraction des Rayons X). J'ai aussi rédigé l'article. Les échantillons (croissance, implantation et recuit thermique) ont été effectués par divers membres de notre équipe de recherche.

Cet article présente l'étude des propriétés de transport et la dynamique des photoporteurs dans des couches d'InGaAs photoconductrices. L'originalité de ces couches réside dans la conception d'une méthode alternative de fabrication permettant d'obtenir de courts temps de vie des photoporteurs tout en maintenant une mobilité intéressante grâce au recuit thermique rapide des couches implantées. Dans ce contexte, cette étude décrit les propriétés de transport électroniques de ces couches tirées de mesures de type pompe-optique sonde-THz.

- Les mesures expérimentales de transmission différentielle résolue en temps montrent une décroissance biexponentielle pour les films implantés et recuits à des températures comprises entre 300 et 700°C. Pour la couche recuite à 300 °C, les valeurs typiques du temps de décroissance rapide et lent de 0,7 ps et 5 ps respectivement, sont très petites comparées au temps de décroissance unique de 2,2 ns dans la couche d'InGaAs telle crue. Ces temps de décroissance augmentent avec la température de recuit et semblent être associés à la capture rapide des photoporteurs par des pièges induits par l'implantation ionique et la recombinaison des porteurs à partir des pièges ionisés.
- Les courbes de photoconductivité résolues en fréquence extraites à différents délais entre la pompe et la sonde sont reproduites à l'aide d'une version modifiée du modèle semi-classique de Drude-Smith. Ce modèle prend en compte un courant rétrodiffusif provenant de l'interface des grains polycristallins formés lors du recuit thermique. La localisation des photoporteurs dans ces grains diminue avec la température de recuit. Toutefois, la mobilité effective des photoporteurs de la couche telle crue est conservée dans les couches implantées et recuites.

Le recuit thermique rapide des couches implantées et recuites à des températures comprises entre 300°C et 500°C semble offrir le meilleur compromis pour un temps de vie court et une grande mobilité requis dans certains dispositifs ultra-rapides tels que les photocommutateurs.

**Résumé en français** Nous étudions, la photoconductivité ultra-rapide et le transport des porteurs de charge dans des couches de InGaAs. Les échantillons ont été fabriqués à partir d'une couche cristalline d'InGaAs amorphisée par l'implantation

d'ions Fe. Le recuit thermique rapide de la couche d'InGaAs induit une recristallisation par la formation de grains polycristallins dont les tailles augmentent avec l'augmentation de la température de recuit dans la plage de 300 à 700 °C. Sur la base de l'influence de la fluence laser, le profil temporel de la photoconductivité résolue dans le temps est reproduit à l'aide d'un système d'équations de taux qui décrivent la dynamique des photoporteurs en termes de mécanismes de capture/recombinaison. Pour les températures de recuit inférieures à 500 °C, des temps de capture inférieurs à 1 ps sont trouvés tandis que les temps de recombinaison des porteurs dans les états de pièges n'excèdent pas 5 ps. Pour les températures de recuit plus élevées, les valeurs du temps de capture et du temps de recombinaison montrent une augmentation continue, atteignant respectivement 7 ps et 1 ns, pour la couche recuite à 700°C. Les courbes de photoconductivité résolue en fréquence sont analysées via un modèle de Drude-Smith modifié qui considère un courant rétrodiffusif et les dimensions des particules. Nos résultats montrent que le paramètre de localisation du modèle de transport des photoporteurs est corrélé à la taille des grains polycristallins. Nous montrons également qu'une mobilité effective relativement élevée, d'environ  $2570 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  est préservée dans tous ces films InGaAs implantés en ions Fe.

# Ultrafast photocarrier dynamics in photoconductive polycrystalline InGaAs layer

D. J. Jubgang Fandio, B. Ilahi, M. Dion, B. Petrov, H. Pelletier, R. Arès and D. Morris

**Abstract** We investigate the ultrafast photoconductivity and charge-carrier transport in thermally annealed Fe-implanted InGaAs/InP films using time-resolved terahertz spectroscopy. The samples were fabricated from crystalline InGaAs films amorphized with Fe ions implantation. The rapid thermal annealing of the InGaAs layer induces solid recrystallization through the formation of polycrystalline grains whose sizes are shown to increase with increasing annealing temperature within the 300 - 700°C range. Based on the influence of the laser fluence, the temporal profile of the time-resolved photoconductivity was reproduced using a system of rate equations that describe the photocarrier dynamics in terms of a capture/recombination mechanism. For annealing temperatures below 500°C, the capture time is found to be less than 1 ps while the recombination time from the charged states did not exceed 5 ps. However, for higher annealing temperatures, the capture and the recombination times show a continuous increase, reaching 7.1 ps and 1 ns respectively, for the film annealed at 700°C. Frequency-dependent photoconductivity curves are analyzed via a modified Drude-Smith model that considers a diffusive restoring current and the confining particles' sizes. Our results demonstrate that the localization parameter of the photocarrier transport model is correlated to the polycrystalline grain size. We also show that a relatively high effective mobility of about  $2570 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  is preserved in all these Fe-implanted InGaAs films.

## 6.2 Introduction

The development of ultrafast optoelectronic devices requires photoconductive materials with a short photocarrier lifetime, high mobility, and high dark resistivity. In this context, several materials including low-temperature grown GaAs (LT-GaAs) [128, 129], Be-doped InGaAs/InAlAs heterostructures [126, 130] and ion-implanted low-bandgap semiconductors [44, 54, 131, 124] have been designed to fulfill these requirements. Amongst these materials, heavy ion-implanted InGaAs/InP alloys are of particular interest since they can be coupled to fiber laser systems operating at  $\sim 1.5 \mu\text{m}$  wavelengths and incorporated into compact systems [123]. Moreover, they have been proved to exhibit high resistivity and ultrafast response as good as those of LT-GaAs, reaching in some cases photocarrier lifetimes below 0.5 ps while preserving a high dark resistivity [54].

In ion-implanted InGaAs thin films, the nature and the dose of irradiated ions are key parameters in optimizing the electronic and optical properties of the devices [44]. Defects generated by the ion implantation process can reduce the photocarrier lifetime at the subpicosecond time scale. The defects' nature and their impact on photocarrier lifetime depend upon the type of irradiation : Light ion (proton) irradiation usually produces isolated point defects that can partially reduce the mobility of photocarriers. On the other hand, high energy heavy ions implantation generates isolated point defects as well as defect clusters : unlike ionized point defects, defect clusters are neutral and are demonstrated to exhibit high thermal stability beyond  $400^\circ\text{C}$  [132].

These findings paved the way to the development of thermally annealed Fe-ions implanted InGaAs(P) thin films [127, 133, 134, 123]. In previous work of our group, post-implantation rapid thermal annealing (RTA) was achieved to induce solid phase recrystallization in the film : this recrystallization was shown to improve the photocarriers mobility while preserving up to a certain extent the film resistivity and its ultrafast response [34, 133]. A proof of this concept was the fabrication of a compact spectrometer based on a pair of thermally annealed Fe ions implanted InGaAsP/InP photoconductive emitter and detector [123]. When triggered by 280 fs laser pulse at 1550 nm, this spectrometer can offer a 1.4-THz 20 dB bandwidth and a 65-dB peak dynamic range. Moreover, photocarrier transport is still not well unders-



tood in these nanostructures and further investigations are needed to determine the influence of microscopic intergrain potential barriers on photocarrier dynamics. Several models including the series sequence of free and tunneling carriers formalism and Monte-Carlo simulations have been suggested to describe the terahertz photoconductivity of amorphous-crystalline multi-phase nanomaterials that exhibit a localized carrier transport [135, 136]. A modified Drude-Smith model based on a diffusive restoring current has recently enabled to accurately describe the conductivity properties of a gas of weakly confined charges [20, 28, 32]. This model has the advantage to give, in a simple closed-form, an expression for the charge conductivity consistent with the Monte-Carlo approach. It also takes into account interparticle transport (percolation, tunneling) at multi-phase interfaces and provides a direct correlation between the size of the confining domains and the carrier relaxation time [20, 25, 32].

In this paper, we study the photocarrier dynamics and charge-carrier transport in a series of Fe-implanted InGaAs/InP thin films using time-resolved terahertz spectroscopy (TRTS). Our results show that the photocarrier lifetime can be tuned with the annealing temperature. A set of rate equations were used to describe the capture/recombination mechanisms governing the photocarrier dynamics in these films. The experimental frequency-dependent photoconductivity curves can be reproduced using the modified Drude-Smith (MDS) model that takes into account a diffusive restoring current [32]. Our results provide relevant information about the microstructural changes occurring during thermal annealing and their effects on the ultrafast dynamics and transport properties of the thermally annealed Fe-implanted InGaAs/InP films.

## 6.3 Experiments

The samples were made from 2  $\mu\text{m}$ -thick crystalline  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  film grown on a 340  $\mu\text{m}$ -thick (001)-oriented InP substrate, in a vacuum Generator V90F CBE chamber. The films were grown at 450°C with Trimethylindium (TMIn), Triethylgallium (TEGa) and cracked arsine ( $\text{AsH}_3$ ) as precursors. The as-grown film was implanted with Fe ions at 83 K following a multi-energy scheme to amorphize the crystalline film and to increase its resistivity [127, 134]. The Fe ions were irradiated

at a  $7^\circ$  angle to the surface of the film at five energies 0.35, 0.65, 1.8, 2.08 and 3.54 MeV with doses of 0.75, 1.2, 2.35, 3.15 and  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , respectively. An average concentration of  $2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  Fe ions over the entire thickness of the InGaAs layer is obtained by summing all the implantation profiles. At such high doses, the InGaAs film is completely amorphized [127, 133, 134]. The ion-implanted films were then processed by rapid thermal annealing (RTA) at five different temperatures : 300, 400, 500, 600 and  $700^\circ\text{C}$ . The thermal annealing was performed under nitrogen atmosphere using GaAs proximity capping to prevent As desorption from the sample surface during annealing.

Structural characterization of our films was done using grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD). These measurements were performed using a Rigaku Smart-Lab X-ray diffractometer, its Ge(220) 2-bounce monochromator providing Cu- $K\alpha_1$  radiation at  $0.8^\circ$  grazing incidence angle to record  $2\theta$  patterns over a sweep range of 5 to 80 degrees.

A Ti : sapphire amplifier was used as the excitation source for the TRTS measurements. The amplifier delivers  $\sim 60$  fs laser pulses centered at 800 nm with a 1 kHz repetition rate. The output laser beam was separated into three beams, where the first beam served as the pump for optical generation of photocarriers, the second beam for the generation of the THz field by optical rectification in a ZnTe crystal, and the third beam as probing beam used to detect the THz beams. The THz-probe pulses were generated by optical rectification of the femtosecond laser pulses directed towards a 1-mm-thick ZnTe crystal and detected by electro-optic sampling using a 0.5-mm-thick ZnTe crystal. The detection technique, described for example in the original paper of Zhang's group uses a Pockels cell coupled to a pair of balanced photodiodes in order to measure a change in the polarization of the pump optical beam which is directly proportional to the instantaneous amplitude of the THz field [137]. More details about the TRTS experimental setup are described in ref. [28]. Optical pump terahertz probe (OPTP) measurements were obtained using two delay lines : one for the pump and the other for the probing beam. The pump induced changes in the THz field were obtained by chopping the pump beam at 455 Hz. The frequency conductivity measurements are extracted from the temporal profiles of the THz pulses, also obtained by chopping the optical probe beam at 455 Hz.

## 6.4 Results and discussion

### 6.4.1 X-ray diffraction

Standard XRD spectra ( $\theta-2\theta$ ) of the as-grown, as-implanted and the ion-implanted films annealed film at 300°C (R300) and 500°C (R500) are given in the supporting information 6.7. For the as-grown and as-implanted samples, the spectra show two broad peaks near 30.5° and 63.4° corresponding to the (002) and (004) reflection planes of the crystalline InP substrate. Apart from these latter peaks, no other features are observed in the as-implanted film, suggesting a complete amorphization of the InGaAs layer upon implantation. However, additional peaks can be observed from the diffraction pattern of the thermally annealed samples but the strong screening from the InP background makes it difficult to extract any reliable information from these peaks. Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) measurements were taken to probe XRD signal from the InGaAs surface layer without the strong background from the InP substrate.

Fig. 6.3(a) shows the GIXRD pattern of the thermally annealed Fe-implanted InGaAs films after RTA at 400°C (R400), 500°C (R500), 600°C (R600) and 700°C (R700). The diffraction pattern obtained from the InGaAs surface shows four distinct peaks near 26.3°, 43.7°, 51.8°, 63.5° and 69.9° corresponding to the (111), (220), (311), (400) and (331) reflection planes, respectively. The presence of these peaks results from the formation of a polycrystalline phase of InGaAs after RTA. Indeed, the recrystallization of implanted films occurs through the formation of coherent crystalline domains (grains) [133, 134]. The total broadening of each XRD peak can be expressed as  $\beta_{exp} = \beta_{hkl} + \beta_{ins}$ , where  $\beta_{hkl}$  is the full-width at half maximum of the  $hkl$  peak and  $\beta_{ins}$  is the instrument's broadening function. For our polycrystalline structure, the broadening of each XRD peak can be influenced by both size and strain effects. For small size of crystallites, the XRD peaks broaden and the Scherrer equation quantitatively describes this broadening mechanism  $\frac{k\lambda}{d \cos(\theta)}$ , where  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $k$  ( $k = 0.9$ ) the Scherrer coefficient and  $d$  the average crystallite size. Internal strain resulting from crystal lattice imperfections (dislocations, grain boundaries, point defects, etc.) also affect the width of the XRD peaks. The Williamson-Hall (W-H) method is used to deconvolve these two contributions by taking advantage

of the fact that their effect on the broadening varies in a different way depending on the diffraction angle  $\theta$  [134, 138]. By assuming a uniform deformation model, the strain-induced broadening can be simply expressed as  $\beta_{hkl} = 4\epsilon \sin(\theta)$ . If we further neglect the instrumental broadening contribution, the total broadening function can be rearranged in this way [138, 139]

$$\beta_{hkl} \cos(\theta) = \frac{k\lambda}{d} + 4\epsilon \sin(\theta), \quad (6.4)$$

where  $\epsilon$  is the intrinsic strain. In eq. 6.4,  $\beta_{hkl} \cos(\theta)$  is a linear function of  $4\sin(\theta)$  with a slope value equal to  $\epsilon$ . Fig. 6.3(b) depicts the plot of eq. 6.4 obtained from the diffraction patterns. Values  $\epsilon$  obtained from the linear fits are  $3.63 \times 10^{-4}$ ,  $2.24 \times 10^{-3}$ ,  $2.34 \times 10^{-3}$  and  $2.88 \times 10^{-3}$  for the annealing temperatures 400°C, 500°C, 600°C and 700°C, respectively. The variation of the intrinsic strain with the annealing temperature could be qualitatively interpreted as an interplay between the nanocrystals size and their crystal perfection [138, 139, 140]. The values of  $d$  extracted from the fits are found to be  $d = 9.0 \pm 0.5$  nm,  $d = 12.5 \pm 0.7$  nm,  $d = 15.5 \pm 1.9$  nm and  $d = 18.0 \pm 1.1$  nm for R400, R500, R600 and R700 samples, respectively. In terms of photocarrier capture/recombination dynamics, the increase in grain sizes can impact the photocarriers' lifetime as the grain boundaries that host parts of photocarrier traps are modified upon thermal annealing.

#### 6.4.2 Photocarrier capture/recombination dynamics

Figure 6.4 shows the OPTP data curves obtained at different laser fluences. In the regime of low optical injection when  $\Delta T/T = (T_{pump} - T_{w/o pump})/T_{w/o pump} \leq 10\%$ ,  $\Delta T/T$  is proportional to the time-resolved photoconductivity  $\Delta\sigma(t)$ . The pumping was set at 800 nm (1.55 eV) which is an energy well above the  $\sim 0.72$  eV bandgap of our InGaAs as-grown film. At this energy, hot electrons are promoted into the  $\Gamma$ -band with a non-zero probability for some electrons to diffuse into the  $L$ -valley. Nevertheless, for pump-probe delays of few hundreds of femtoseconds, the  $\Gamma$ -band to  $L$ -valley photoelectron diffusion can be neglected such that only the population of photocarriers in the  $\Gamma$ -band is considered to contribute to the photoconductivity [54]. Therefore, we also consider that the effective mass of photoelectrons is independent of time. Furthermore, considering that the photoelectron mobility in

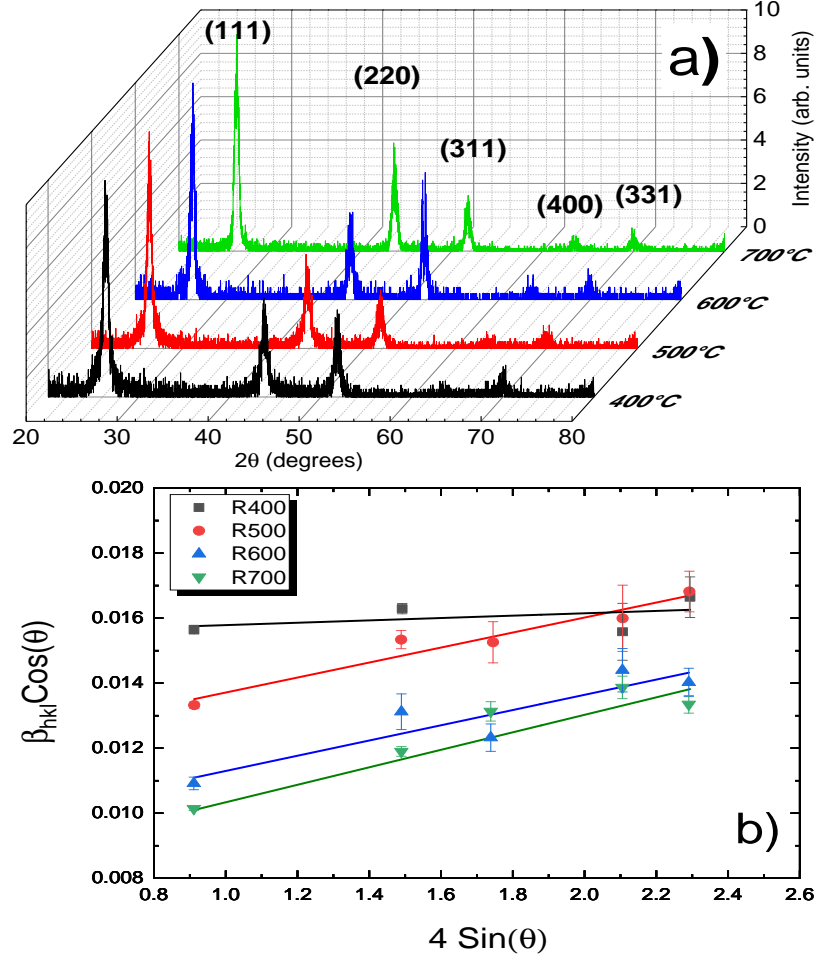


FIGURE 6.3 – (a) GIXRD pattern of thermally annealed Fe-implanted films. (b) Modified W-H plots obtained from eq. 6.4. The average domain sizes  $d$  and intrinsic strain  $\epsilon$  can be obtained from the linear fitting intercepts and slopes, respectively.

InGaAs is much larger than the mobility of heavy holes, we assume that only the photoelectrons contribute to the photoconductivity signal  $\Delta\sigma(t) = \mu_e \Delta n(t)$  where  $\mu_e$  is the electronic mobility. In Fig. 6.4, the laser fluences were adjusted for each sample such that  $\Delta T(t)/T \leq 10\%$ .

For the as-grown sample, the solid lines represent the best fitting curves obtained using the phenomenological formula.

$$\frac{|\Delta T(t)|}{T} = a \operatorname{erfc} \left( \frac{-t}{\tau_r} \right) \exp \left( \frac{-t}{\tau} \right). \quad (6.5)$$

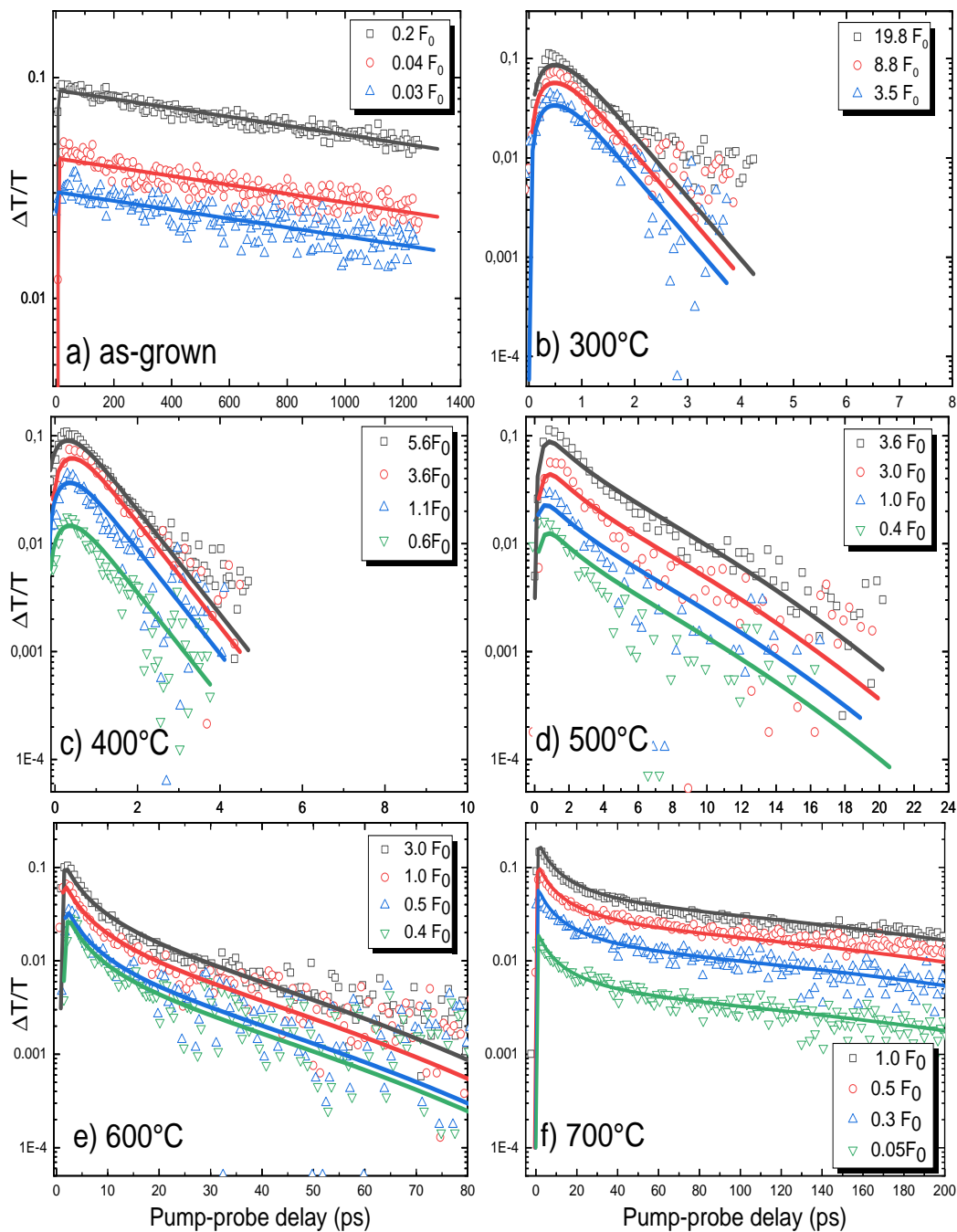


FIGURE 6.4 – OPTP measurements obtained at different laser fluences. For the (a) as-grown sample, the data curves were fitted individually using 6.5. For the (b) R300, (c) R400, (d) R500, (e) R600 and (f) R700 samples, global fits were made using the set of rate equations 6.6-6.8. The reference laser fluence is set to  $F_0 = 10 \pm 3 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$  per pulse.

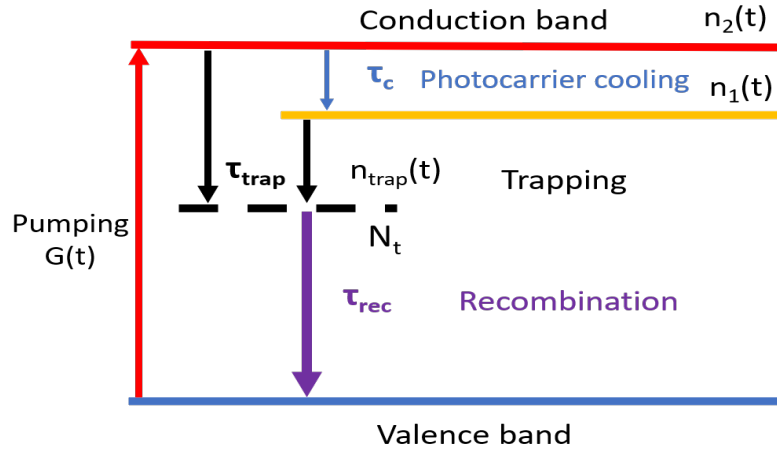


FIGURE 6.5 – Schema of the capture/recombination dynamics in Fe-implanted InGaAs films. The dynamics is formulated by the system of rate equations 6.6-6.8.

The photocarrier lifetime  $\tau = 2.2 \pm 0.1$  ns remains unchanged as expected from radiative recombination in crystalline InGaAs, at low photocarrier injection [124]. For the thermally annealed Fe-implanted samples, the  $\Delta T(t)/T$  data curves were globally fitted using a set of rate equations 6.6-6.8 modelling the evolution of population densities occupying different states in the system.

Fig. 6.5 depicts a schematic of the energy band structure and the photocarrier dynamics formulated in eqs. 6.6-6.8 for the recrystallized ion-implanted films. The upward arrow represents the photocarriers generation mechanism term  $G(t)$  which is given by a gaussian-like optical function. The downward arrows indicate photocarrier cooling, capture and recombination processes happening within the characteristic time  $\tau_c$ ,  $\tau_{trap}$  and  $\tau_{rec}$ , respectively. The functions  $n_2(t)$  and  $n_{trap}(t)$  represent the populations of the hot electrons and that of photoelectrons trapped in defect states, respectively. The photoelectron population at the bottom of the conduction band  $n_1(t)$  can be obtained using the following set of equations [28, 44] :

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = G(t) - n_2(t) \left( \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_{trap}} \right), \quad (6.6)$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = \frac{n_2(t)}{\tau_c} - \frac{n_1(t)}{\tau_{trap}} \left( 1 - \frac{n_t}{N_t} \right) + \frac{n_2(t)}{\tau_{trap}}, \quad (6.7)$$

$$\frac{dn_t(t)}{dt} = \frac{n_1(t)}{\tau_{trap}} \left( 1 - \frac{n_t}{N_t} \right) - \frac{n_t}{\tau_{rec}}, \quad (6.8)$$



Samples	RTA temp. (C)	$\tau_{trap}$ (ps)	$N_t \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
R300	300	$0.7 \pm 0.1$	$14 \pm 1$
R400	400	$0.9 \pm 0.2$	$2 \pm 0.2$
R500	500	$2.0 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.3$
R600	600	$3.0 \pm 0.5$	$1.1 \pm 0.3$
R700	700	$7.1 \pm 0.9$	$0.058 \pm 0.006$

TABLEAU 6.1 – Parameters obtained from the global fits of the  $\Delta T(t)/T$  curves in Fig. 6.4 using eq. 6.6-6.8. The value of  $\tau_{rec}$  were fixed to 5 ps, 5 ps, 25 ps, 500 ps and 1 ns for the ion-implanted films annealed at 300°C, 400°C, 500°C, 600°C and 700°C, respectively.

where  $\tau_c$  represents the hot electrons' cooling and  $N_t$  the average defect concentration.

The global fits of the OPTP signals measured at different laser fluences are illustrated in Fig. 6.4. The best fitting curves were obtained for  $\tau_{rec}$  values of 5 ps, 5 ps, 25 ps, 500 ps and 1 ns for 300°C, 400°C, 500°C, 600°C and 700°C annealing temperatures, respectively. For all the fitting curves, the photocarrier cooling time  $\tau_c$  was set to 0.3 ps. The initial capture time  $\tau_{trap}$  values of 0.7 to 7.1 ps are obtained from these fits as indicated in Table 6.1. In the rate equations model, we assume that the recombination time ( $\tau_{rec}$ ) does not vary with the photocarrier density. Despite this rough approximation, the model reproduces very well the overall time-dependent photoconductivity curves for our recrystallized ion-implanted InGaAs films. Adding band-to-band radiative and Auger recombination channels to the evolution of  $n_1(t)$  did improve the quality of the fits. Therefore, the slower decay dynamics seems to be governed by electron-hole recombination mechanisms within these charged traps. A similar evolution of the photocarrier lifetime with the post-irradiated annealing temperature is observed in  $\text{Au}^+$  ion-implanted InGaAs films [132]. The photocarrier lifetime of 1.9 ps before annealing was found to increase to 3.4 ps and 76 ps for films annealed at 400°C and 600°C, respectively. In this work, the corresponding initial capture time for films annealed at the same temperatures are 0.9 ps and 3 ps, respectively. These smaller values of photocarrier decays are most likely associated with the higher ion fluence used in this work to irradiate the as-grown InGaAs film.

The active defects concentration  $N_t$  as reported in Table 6.1 decrease significantly with the annealing temperature, typically from  $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  at 300°C to  $5.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  at 700°C. This trend suggests that these traps are most likely post-annealing



defects located at polycrystalline grain boundaries, dislocations loops, planar and point defects and clusters. In addition, these defects are expected to be reduced upon recrystallization through the increase of the average domain size as determined from our GIXRD analyses.

### 6.4.3 Photocarriers transport dynamics

The presence of grain boundaries can influence the transport of charge carriers in InGaAs films as the crystallite size approaches the electron mean free path in this material. Appropriate modeling of the frequency-dependent photoconductivity will help to better understand the impact of crystalline domain size on the photocarrier transport dynamics in this disordered processed semiconductor.

#### Models for transport dynamics

The frequency-dependent photoconductivity  $\Delta\sigma(\omega)$  can be obtained from the Fourier transform of the THz field transmitted through the sample at a fixed pump-probe delay. Fig. 6.6 (a) illustrates the THz field transmitted through the as-grown sample with and without optical pumping at a fixed pump-probe delay. The reduced signal in the presence of the optical pump is caused by the absorption of the THz field by excess carriers generated through optical pumping. The inset in Fig. 6.6 (a) shows the Fourier amplitudes of the THz waves from which the frequency-dependent photoconductivity are extracted. For weakly confined charge carriers, the photoconductivity  $\Delta\sigma(\omega) = \Delta\sigma_1 + i\Delta\sigma_2$  can be described using the modified Drude-Smith (MDS) model [32]

$$\Delta\sigma(\omega) = \frac{Ne^2\tau'/m^*}{1 - i\omega\tau'} \left( 1 + \frac{c}{1 - i\omega/a} \right), \quad (6.9)$$

where  $N$  is the excess photocarrier density,  $m^*$  is the carrier effective mass,  $e$  is the elementary charge and  $c$  is the *localization parameter* whose value vary between 0 and -1. The effective scattering time  $\tau'$  is defined as

$$\tau' = \left( \frac{1}{\tau} + \frac{2Rv_{th}}{d} \right)^{-1}, \quad (6.10)$$

where  $\tau$  is the bulk scattering time,  $d$  is the average system size,  $R$  is the reflection coefficient at grain boundaries and  $v_{th}$  is the photocarrier thermal velocity. In eq. 6.9,  $a$  represents the diffusive restoring current rate induced by the photocarrier density gradient at the boundaries of the confined system in the presence of an impulse field. It can be formulated as a function of the average system size  $d$  as [32]

$$a = \frac{12v_{th}^2\tau'}{d^2}. \quad (6.11)$$

The classical Drude formula can be derived from its extended version in eq. 6.9 discarding carrier confinement : this situation corresponds to the case where  $c = 0$ . Fig. 6.6(b) depicts  $\Delta\sigma(\omega)$  data curves for the as-grown sample obtained at a pump-probe delay of 400 ps, where  $T_{max}$  is the pump-probe delay corresponding to the maximum of the  $\Delta T(t)/T$  signal. The  $\Delta\sigma(\omega)$  data curves were fitted with eq. 6.9 with  $c=0$  : The photocarrier density  $N = (3.1 \pm 0.1) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  extracted from the fits is consistent with the value of  $(2.3 \pm 0.8) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  estimated from the laser fluence. The corresponding photocarrier scattering time is found to be  $\tau = 60 \pm 5 \text{ fs}$ . One major advantage of the modified Drude-Smith model over the semi-classical Drude-Smith formula is that it provides information about the physical boundaries' affecting the motion of carriers. As pointed out through Fig. 6.8, the average grain size in the direction of the THz field can be estimated accurately from equation 6.9. Details about this aspect are discussed in the next section.

Fig. 6.7 illustrates the  $\Delta\sigma(\omega)$  data curves obtained at three different pump-probe delays. A laser fluence of about  $576 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$  is used for the R300 and R400 data curves and about  $11 \mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$  for all other samples. In these graphs,  $T_{max}$  is the pump-probe delay corresponding to the maximum of the  $\Delta T(t)/T$  signal. For each samples, the six curves were globally fitted using the MDS formula eq. 6.9 where the photocarrier density  $N = N_{ini} \exp(-\Delta t/\tau_{decay})$  is assumed to decay exponentially from the initial density  $N_{ini}$  injected in the  $\Gamma$ -conduction band. The photoelectron thermal velocity  $v_{th}$  is fixed to the value of  $5.3 \times 10^5 \text{ m/s}$ , as suggested in ref.[3]. The best fitting curves are obtained for pump-injection density about  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  for R300 and R400 samples, and about  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  for R500, R600 and R700 samples, respectively.

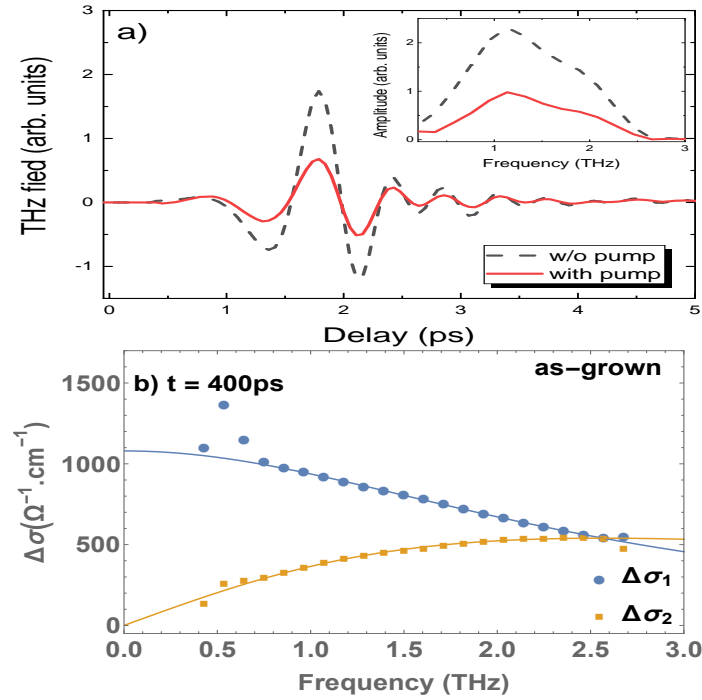


FIGURE 6.6 – (a) THz waveforms transmitted through the as-grown sample with and without the optical pump and their corresponding Fourier amplitude in the inset. (b) Corresponding  $\Delta\sigma(\omega)$  obtained for the as-grown sample at a pump-probe delay of 400ps. The  $\Delta\sigma(\omega) = \Delta\sigma_1 + i\Delta\sigma_2$  data curves were fitted using the classical Drude form of eq. 6.9 where  $c=0$ .

For R300 and R400 samples, the pump-injection density is reduced by a factor of 600 compared to the value of  $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  estimated from the laser fluence and can be attributed to the fast capture of hot electrons before their relaxation to the bottom of the  $\Gamma$ -valley. This mechanism is taken into account in the set of rate equations 6.6-6.8. For all the other samples, the pump injection values are in good agreement with the values of  $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  estimated from the laser fluences, respectively. The extracted photocarrier decay times are  $\tau_{decay} = 0.5 \pm 0.1 \text{ ps}$  for R300,  $\tau_{decay} = 0.67 \pm 0.01 \text{ ps}$  for R400,  $\tau_{decay} = 3.0 \pm 0.1 \text{ ps}$  for R500,  $\tau_{decay} = 5.1 \pm 0.2 \text{ ps}$  for R600, and  $\tau_{decay} = 13.7 \pm 0.3 \text{ ps}$  for R700 samples, respectively. These values of  $\tau_{decay}$  are similar to values of  $\tau_{trap}$  associated with photocarrier trapping mechanism in these films, in particular for samples annealed at temperatures below  $600^\circ\text{C}$ . For samples annealed above  $600^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{decay}$  is relatively higher than  $\tau_{trap}$  but this discrepancy can be explained by considering that the trap saturation threshold is lower in these samples, resulting in a longer decay time.

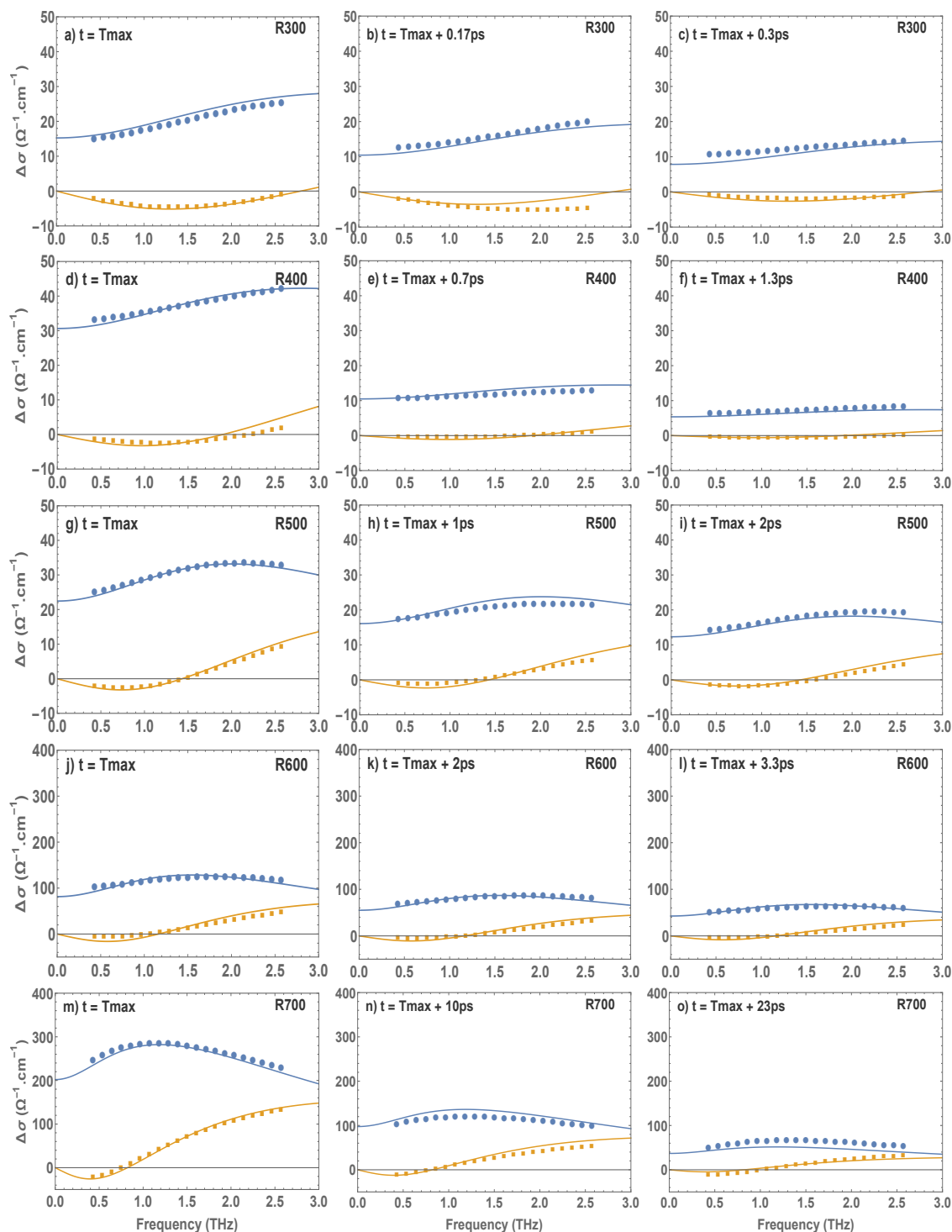


FIGURE 6.7 – Frequency-dependent photoconductivity curves obtained at three pump-probe delays for : (a)-(c) R300, (d)-(f) R400, (g)-(i) R500, (j)-(l) R600 and (m)-(o) R700 samples, respectively. The solid lines represent the global fits of the  $\Delta\sigma(\omega, t)$  data curves using eq. 6.9 with  $N = N_{ini} \exp(-\Delta t / \tau_{decay})$ . In these graphs,  $T_{max}$  is the pump-probe delay corresponding to the maximum of the  $\Delta T/T$  signal.

### Average grain size

In eq. 6.9, the distance  $d$  corresponds to the size of the domains confining the motion of carriers in the direction of the terahertz field. This distance would correspond to the average size of grains along the surface plane of the samples. Fig. 6.8 depicts the increase of the average grain sizes with thermal annealing temperature. The average grain size found from the MDS model agrees well with values of coherent domains deduced from GIXRD measurements in section 6.4.1. For the R500 sample, the average size of  $11.9 \pm 0.6$  nm is similar to the domain size estimate of 10 nm reported in thermally annealed Fe-implanted InGaAsP/InP films [134]. It is still possible that grains of smaller sizes be formed upon thermal annealing but our results establish that the increase in crystalline fraction upon thermal annealing is achieved preferentially by an increase in grain size rather than by an increase in the number of grains of perhaps, smaller sizes.

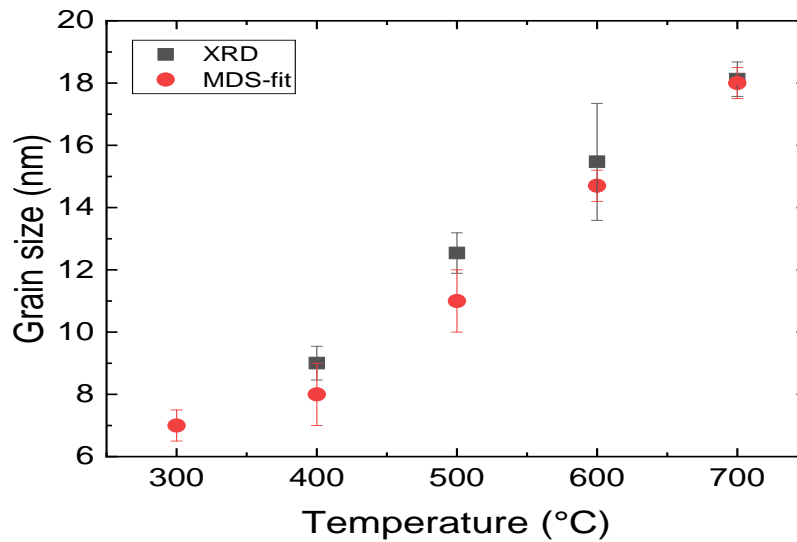


FIGURE 6.8 – Evolution of the average grain size with annealing temperature determined from the fits of the frequency-dependent data curves using the MDS model eq. 6.9. These grain size values are compared to those extracted from the modified W-H plots of Fig. 6.3(b)

### Mobility and photocarrier backscattering

The effective photocarrier scattering time  $\tau' = 60 \pm 8$  ps is found, for all Fe-implanted films. The corresponding mobility  $\mu = 2570 \pm 350$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> is similar

to the ones previously reported [54, 124] and even larger than the mobility in ion-implanted and LT-GaAs annealed at similar temperatures [128]. The best fitting values for the  $c$  parameter are  $c = -0.83 \pm 0.06$  for R300,  $c = -0.76 \pm 0.01$  for R400,  $c = -0.65 \pm 0.01$  for R500,  $c = -0.58 \pm 0.04$  for R600 and  $c = -0.42 \pm 0.01$  for R700 samples, respectively. Monte-Carlo simulations have shown that the *localization parameter*  $c(R)$  evolve exponentially with the reflection coefficient  $R$  at nanoparticle interfaces [32]. Therefore, the decrease in the values of  $|c|$  is consistent with the decrease of the reflection coefficient at the grain boundaries in the InGaAs films. Moreover, the fact that  $c$  values do not vary as function of the pump-probe delay suggests that long-range transport is dominated by photocarriers' tunneling between regions of closely packed grains as discussed in ref.[28].

## 6.5 Conclusions

By using TRTS, we have studied the photocarrier dynamics and terahertz photoconductivity of a series of thermally annealed, multi-energy Fe-implanted InGaAs films. The OPTP temporal decays at different pump laser fluences are reproduced using a system of rate equations that describe the photoelectron dynamics. The analysis of the decay curves demonstrates the capture of photoelectrons by implantation-induced defects, followed by their recombination with excess holes within these charged states. For the films annealed below 500°C, the initial trapping time  $\tau_{trap}$  are less than 1 ps and the recombination time  $\tau_{rec}$  values do not exceed 5 ps. For films annealed at higher temperatures,  $\tau_{trap}$  and  $\tau_{rec}$  increase with increasing temperature up to 7.1 ps and 1 ns, respectively, for the film annealed at 700°C. The increase of the capture time with the annealing temperature is consistent with the formation of polycrystalline grains and the corresponding decrease in trap densities at the grain interfaces. The THz photoconductivity curves are well reproduced using a modified Drude-Smith model that considers a diffusive restoring current. Results show a relatively high effective mobility of  $2570 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  for all the InGaAs films. The average grain sizes deduced from the fitting procedure are in good agreement with the values extracted from the XRD measurements. Based upon the criteria of high mobility and low photocarrier lifetime, thermally annealed Fe-implanted InGaAs are very attractive for pulsed terahertz applications.

## 6.6 Acknowledgements

This work is funded by Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Canada Foundation for Innovation (CFI), and Fonds de recherche du Québec-Nature et Technologies (FRQNT). The authors would like to thank M Chicoine and F Schiettekatte for the ion implantation of InGaAs films and G. Laliberté for his technical support.

## 6.7 Supporting Information

### Ultrafast photocarrier dynamics in photoconductive polycrystalline InGaAs layer

D. J. Jubgang Fandio, B. Ilahi, M. Dion, B. Petrov, H. Pelletier, R. Arès and D. Morris

#### X-ray diffraction

Fig. 6.9 (a) shows the normalized XRD diffraction patterns of the as-grown and as-implanted InGaAs films. Two intense peaks can be observed near  $30.5^\circ$  and  $63.4^\circ$ . These peaks correspond respectively to the (002) and (004) reflection planes of the InP substrate common to all samples. The broadening of the as-implanted sample peaks and the lower signal-to-noise ratio of this XRD pattern compared with the as-grown sample one are consistent with the amorphization of the films following ion-implantation as earlier reported [134].

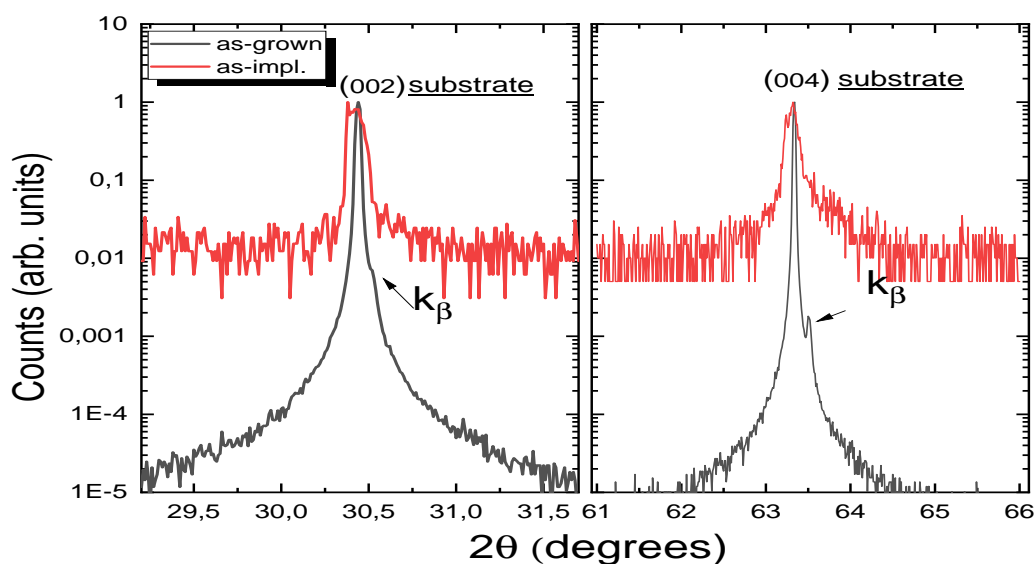


FIGURE 6.9 – The XRD diffraction pattern as-grown and as-implanted InGaAs/InP indicating (002) and (004) InP substrate reflection planes.



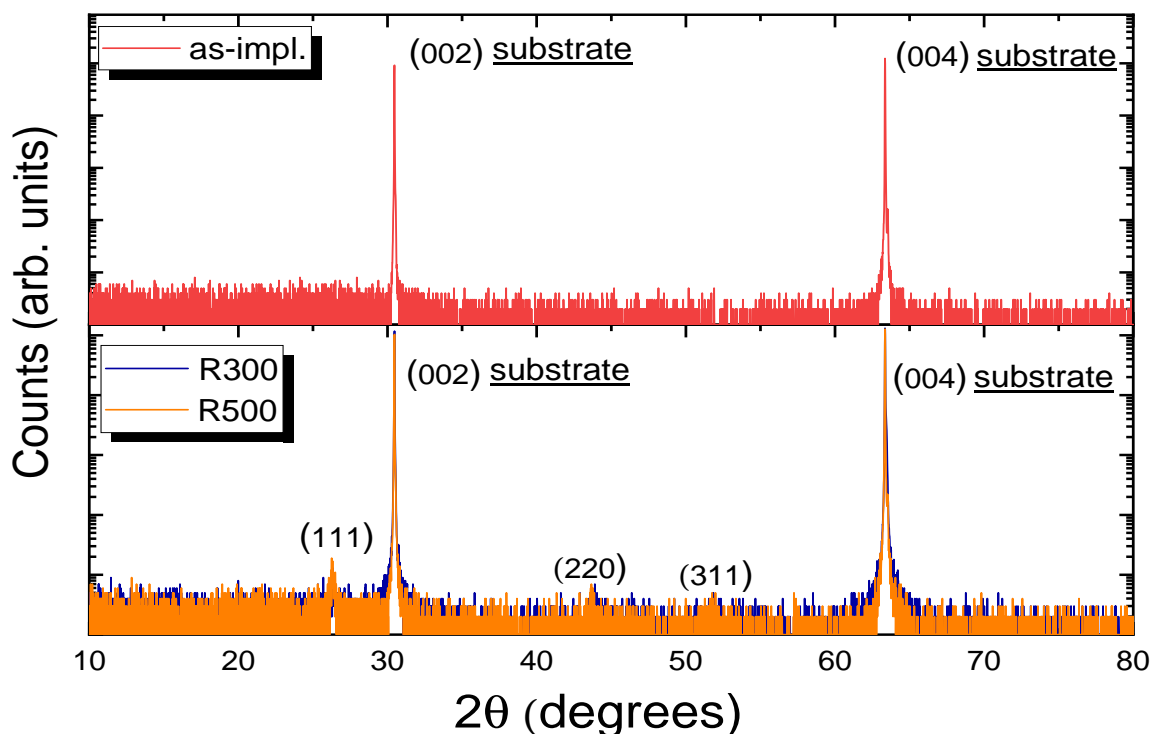


FIGURE 6.10 – XRD diffraction patterns of the as-grown sample (top) and the R300 and R500 samples show weak additional peaks identified as reflection from the (111), (220) and (311) InGaAs film planes.

Figure 6.10 describes the XRD pattern of the as-implanted and the implanted samples thermally annealed at 300°C (R300) and 500°C (R500), respectively. The patterns show the (002) and (004) substrate peaks and three additional peaks near 26.3°, 43.9° and 51.8° identified to (111), (220), and (311) reflection planes of the InGaAs film. The strong background from the InP substrate makes it difficult to extract the width of these peaks and to estimate the average grain size. Nevertheless, the position of these peaks and their appearance after the thermal annealing treatment are in agreement with the formation of polycrystalline domains [134].

## 6.8 Evaluation of injected photocarrier and trap densities

### 6.8.1 Injected photocarrier density

The injected photocarrier density in our InGaAs films is calculated using the laser fluence  $F$  of our Gaussian beam. We consider a uniform in-depth excitation of the sample over a thickness of  $\delta = 1/\alpha$ , where  $\alpha$  is the absorption coefficient of the film at the pump wavelength. This assumption is consistent with a total absorption of the 800 nm pump beam in the sample since its penetration depth  $\delta \sim 160$  nm is much smaller than the thickness of the film [3]. The average injected photocarrier density  $N_{\text{inj}}$  is evaluated according to the formula :

$$N_{\text{inj}} = \frac{F(1 - R)}{E_{\text{ph}} \times \delta}, \quad (6.12)$$

where  $R$  corresponds to the reflection coefficient (about 0.3 for  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  material) and  $E_{\text{ph}}$  the photon energy of the pump beam.

### 6.8.2 Spatial defects distribution and traps' density estimation

Fig. 6.11 illustrates the stopping range of ions in matter (SRIM) simulations for multiple energies (0.35, 0.65, 1.8, 2.08 and 3.54 MeV) implantation of Fe ions in the as-grown InGaAs. More details about SRIM simulations can be found in ref. [7]. The implantation process creates defects upon the penetration of the Fe-ions within the film. These defects are formed within the entire thickness of the InGaAs film, and to a limited depth within the InP substrate. As discussed in the main paper, these defects acts as photocarriers' trap states when the ion-implanted films are illuminated by an optical beam with photon energies higher than the film bandgap. The trap density per unit volume for each polycrystalline InGaAs film was evaluated by performing a global fit of the optical-pump THz-probe (OPTH) data curves obtained at different laser fluences using a rate equations model described in the text of the article. A lineal density of traps  $N_t^l$  (in the direction of the THz field) can

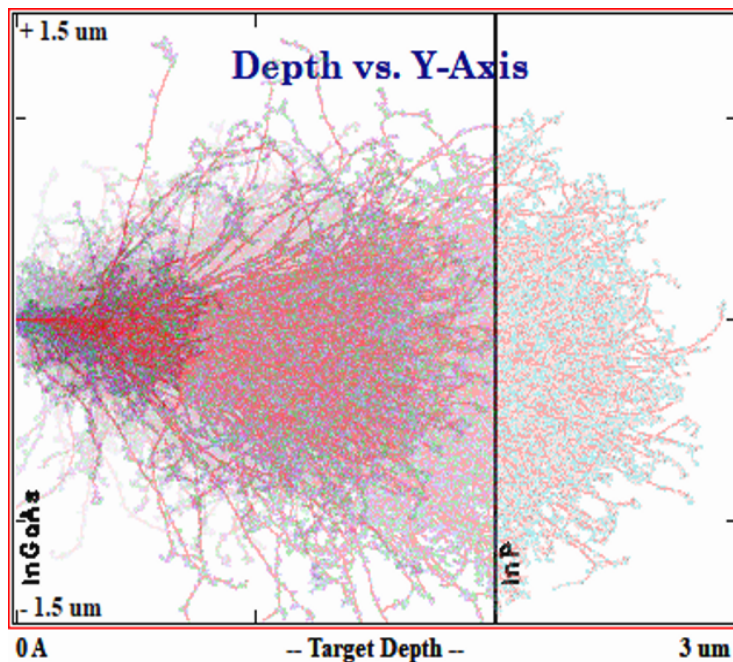


FIGURE 6.11 – SRIM simulations of the multiple energies (0.35, 0.65, 1.8, 2.08 and 3.54 MeV) Fe-implantation of the InGaAs films.

be obtained by considering a uniform distribution of them in the volume. Thus for the sample implanted and annealed at 300°C, we find  $N_t^l = 5.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , or an average distance between traps of 193 nm.

## 6.9 Optical transmission measurements

Optical transmission measurements were obtained using Spectrophotometer (Cary 6000i UV-Vis-NIR model from Agilent Technologies). Fig. 6.12 shows the optical transmission spectra over the 1300 - 1800 nm spectral range of the as-grown and the Fe-implanted InGaAs films annealed at 300°C (R300) and 700°C (R700). The as-grown spectrum shows a sharp band-edge absorption around 1720 nm (0.72 eV). The ion-implantation process has the effect of broadening the transition region via the introduction of localized states in the bandgap of this material. The reduction in the transmission signal after ion implantation comes in part from an increased absorption via trap states and an increased light scattering on the extended defects

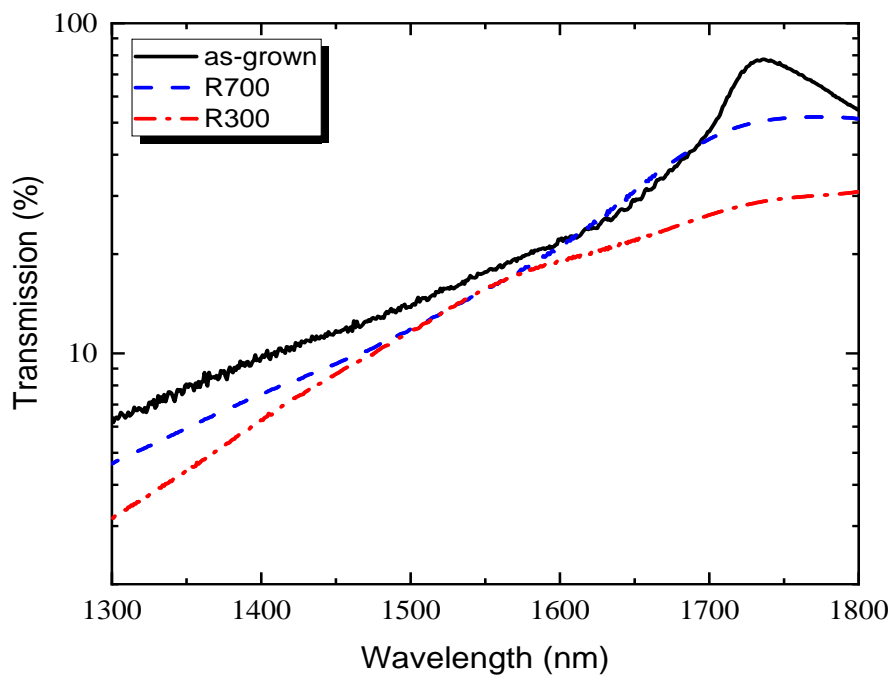


FIGURE 6.12 – Optical transmission spectra of the as-grown, R300 and R700 samples.

present in the implanted structures. Comparison of the spectra of the R300 and R700 samples shows that the transmission level increases with the annealing temperature, which is consistent with an increase in crystallite size.

# Conclusion

Ce travail de thèse a permis de mieux comprendre la dynamique des photopORTEURS et le transport de charge dans des nanostructures semi-conductrices. Pour ce faire, trois types d'échantillons de nanostructures avec désordre ont été étudiés : des nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés, des nanofils de silicium avec dopants et pièges, et des couches polycristallines d'un alliage ternaire InGaAs. Des algorithmes ont été élaborés afin d'extraire les propriétés diélectriques ou de photoconductivité en fréquence à partir des mesures de traces temporelles d'impulsions THz, transmises à travers divers types d'échantillons (épais ou mince et sur substrat ou non). Ces algorithmes sont basés sur des modèles de transmission optique dans lesquels ont été intégrés les effets Fabry-Pérot causés par la réflexion des impulsions THz aux diverses interfaces de l'échantillon test. Ces algorithmes ont d'abord été validés sur des systèmes de complexité réduite, à savoir des membranes simples de silicium et de GaAs pour lesquels les propriétés diélectriques et de conduction sont bien connues. Nos résultats ont effectivement montré que le transport dans un substrat commercial de GaAs dopé est de type Drude, et la densité des porteurs libres extraites des courbes d'ajustement est cohérente avec la valeur donnée par le fabricant. La photoconductivité dans une couche d'InGaAs cristalline est elle aussi de type Drude. Nos résultats montrent aussi le caractère diélectrique d'une membrane libre de silicium mésoporeux compatible avec la théorie des milieux effectifs. Un comportement diélectrique similaire est observé dans des substrats épais de GaAs et de silicium semi-isolants et l'influence des conditions de fabrication (résistivité, implantation) est déterminée.

Pour le premier système complexe étudié, les nanocomposites de silicium mésoporeux graphénisés, nos travaux ont donné lieu à deux publications scientifiques [28, 46]. Nos résultats montrent une augmentation de l'indice de réfraction et du

coefficient d'absorption des nanocomposites avec la température du dépôt de la coquille de graphène. Cette influence résulte d'une augmentation de la densité d'atomes de carbone diffus dans les pores et d'une augmentation des défauts (liens pendants, impuretés résiduelles de la fabrication) aux interfaces des nanocristallites de silicium avec la température. Les défauts d'interfaces formés agissent aussi comme des pièges de photoporteurs. Nos résultats montrent ainsi que la dynamique des photoporteurs est dominée par la capture rapide des porteurs de 2 à 5 ps après l'excitation optique, suivie de la recombinaison sur environ 25 ps des photoporteurs piégés avec des trous en excès dans les pièges chargés. L'étude du transport dans ces nanocomposites révèle que ces pièges chargés semblent exercer une barrière de potentiel qui repousse une partie des photoporteurs lorsque ces derniers atteignent les interfaces des nanocristallites de silicium. Cet effet de localisation de charge est accentué avec la température lorsque la densité des pièges augmente. Une mobilité effective d'environ  $450 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  est déterminée pour tous les échantillons.

En ce qui concerne les nanofils de silicium, nos résultats ont montré que pour des excitations à 400 nm et à 800 nm, la dynamique des photoporteurs dans les nanofils crus sur silicium résulte en grande partie de la recombinaison radiative bande-à-bande de photoporteurs générés dans le substrat. Le transfert des nanofils sur une couche d'acétate transparent aux faisceaux optiques a permis de sonder la dynamique propre aux nanofils. Dans ces échantillons, le temps de vie de 100 ps est trouvé dans les nanofils non-dopés. Ce temps de vie décroît avec l'augmentation du niveau du dopage à typiquement 25 ps pour l'échantillon de nanofils dopés à  $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Les mesures de photoconductivité résolue en fréquence n'ont pas pu être exploitées d'une part, à cause d'une contribution trop grande des photoporteurs provenant du substrat pour les nanofils crus sur silicium, et d'autre part à cause de très faibles variations entre les traces THz avec et sans pompe pour les nanofils transférés sur un film d'acétate. Des perspectives intéressantes pour compléter cette étude seraient soit de faire la croissance de nanofils sur des substrats non-absorbants aux longueurs d'ondes d'excitation ou alors, transférer une densité plus importante de nanofils sur de tels substrats.

Finalement, pour le dernier système étudié, soit une couche polycristalline d'un alliage ternaire d'InGaAs, nos résultats ont montré que le recuit thermique des couches implantées augmente les temps de capture (rapide) et de recombinaison (lent) des photoporteurs au sein de défauts créés par l'implantation ionique. Ces

temps caractéristiques augmentent respectivement de 0,7 ps et 5 ps dans l'échantillon recuit à 300°C à 7 ps et 1 ns respectivement dans l'échantillon recuit à 700°C. Nos résultats montrent également que le recuit thermique augmente la taille des grains polycristallins, typiquement de 9 nm à 18 nm pour les températures de recuit considérées. L'étude du transport montre que l'augmentation de la taille des grains induit une diminution du taux de rétrodiffusion des photoporteurs aux interfaces des grains. Cet effet est adjacent à une augmentation du transport inter-grains induite par la diminution des défauts chargés avec la température. Une mobilité intra-grain de  $2500 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  est trouvée dans les couches polycristallines. Les résultats principaux de cette étude ont fait l'objet d'une publication scientifique.

En conclusion, cette thèse montre que les nanostructures semi-conductrices étudiées possèdent des propriétés électroniques intéressantes tant pour les dispositifs photoconducteurs ultra-rapides que pour des dispositifs optoélectroniques qui requièrent une grande mobilité.

## **Annexe A**

# **Matériel supplémentaire**

### **A.1 Procédure de détermination de l'indice de réfraction complexe et de la photoconductivité résolue en fréquence**

Cette section présente la procédure à suivre pour l'extraction de paramètres physiques en fonction de la fréquence notamment, l'indice de réfraction et la photoconductivité. Il est sous-entendu que la conductivité complexe des matériaux conducteurs peut être déduite de l'indice de réfraction complexe grâce aux équations [1.21](#) et [1.22](#).

#### **A.1.1 Détermination de l'indice de réfraction complexe**

Les courbes de l'indice de réfraction complexe s'obtiennent à partir de la transformée de Fourier des traces temporelles de l'impulsion THz de référence et de l'impulsion transmise au travers de l'échantillon. Cette section se limite au cas d'un échantillon optiquement épais où le premier écho de l'impulsion THz transmise est suffisamment retardé de l'impulsion principale pour être coupé de la trace à analyser. La section [A.2](#) abordera la procédure d'extraction de l'indice complexe pour des échantillons optiquement fins. Une fois que les échos de l'impulsion THz sont retirés de la trace temporelle, le niveau de la trace est remis à zéro. Ce niveau est généralement non-nul à cause de divers bruits (électronique, mécanique) qui sont intégré dans l'acquisition des données. Il est important que la plage temporelle de la référence et de l'impulsion transmise soit les mêmes afin de comparer correctement



les contenus en fréquence. Il faudrait aussi centrer le signal temporel avant d'effectuer la transformée de Fourier. Pour ce faire, Il est possible d'ajouter des 0 au bout signal ("zero-padding"). Cette étape permet aussi d'augmenter la résolution des spectres sans les déformer. Le passage du régime temporel au régime fréquentiel se fait par la transformée de Fourier discrète des traces temporelle. La transformée de Fourier discrète d'un signal d'entrée  $E(t)$  est défini selon l'équation

$$Es(\omega) = \frac{1}{N/2} \sum_{r=1}^N \exp[+i2\pi(r-1)(s-1)/N] E_r(t) \quad (\text{A.1})$$

avec  $N$  le nombre de point du signal  $E(t)$ ,  $r$  l'indice de chaque point du signal  $E(t)$ ,  $E$  le signal obtenu à chaque point d'indice  $s$  correspondant à la transformée de Fourier de chaque point  $r$ . Le facteur  $1/2$  indique que seule la moitié du spectre est pris en compte puisque ce spectre se répète périodiquement. Le signal  $Es(\omega)$  obtenu de la transformée de Fourier est complexe et peut s'exprimer selon :

$$E(\omega) = |E(\omega)| e^{i\phi(\omega)}, \quad (\text{A.2})$$

avec  $\phi(\omega)$  la phase de  $E(\omega)$ . Cette forme de  $E(\omega)$  est utilisé dans les équations 2.4 et 2.5 pour le calcul de la fonction de transfert et de déduire l'indice de réfraction complexe en utilisant l'équation 2.10.

Dans l'analyse des spectres, il est possible d'utiliser le fenêtrage approprié pour lisser les courbes dans l'intervalle de spectres désirée. Dans cette thèse, les fenêtrages de type *Hann* et *Hamming* ont été utilisé, car ils permettent de lisser les spectres bruités à bases fréquences. Lors d'une transformée de Fourier classique, la fonction  $Es(\omega)$  est périodique et ne permet pas l'extraction des données pertinentes à la spectroscopie THz. Une subtilité consiste à effectuer un *déroulement de phase* qui permet d'obtenir une fonction monotone. Le comportement de  $\phi(\omega)$  à bases fréquences ( $< 0,3$  pour les mesures de cette thèse) diffère du profil réel à cause du bruit basse fréquence. Une étape importante de l'analyse de corriger cette déformation par un ajustement linéaire de  $\phi(\omega)$  sur une gamme où la phase adopte un profil linéaire. En considérant la fonction  $\phi(\omega) = \phi_0 + \phi_1\omega$  avec  $\phi_0$  et  $\phi_1$  des constantes, la fonction de la phase ajustée devient

$$\phi_{nouv}(\omega) = \phi(\omega) - \phi_0. \quad (\text{A.3})$$

La figure A.1 illustre le spectre de la phase expérimentale  $\phi$  et de la phase ajustée  $\phi_{nouv}$ . L'ajustement linéaire sur la gamme 0,5 - 2,5 THz montre que la  $\phi_0 \sim -0.25$  et cette valeur est soustraite à  $\phi$  pour obtenir  $\phi_{nouv}$ . Afin d'éviter tout artefact numérique, toutes les étapes de traitements de traces temporelles et des transformées de Fourier doivent être identique pour l'impulsion de référence et pour l'impulsion transmise au travers de l'échantillon.

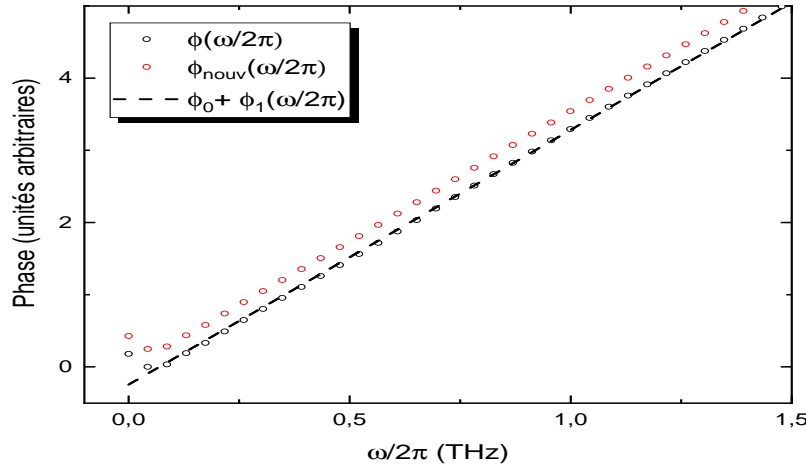


FIGURE A.1 – Spectre de la phase expérimentale  $\phi$  et de la phase  $\phi_{nouv}$  ajustée obtenue selon l'équation A.3.

### A.1.2 Détermination de la photoconductivité complexe

La procédure pour obtenir les transformées de Fourier des signaux  $E(\omega)$  avec et sans pompe est la même que celle décrite dans la section précédente. Toutefois, dans le cadre des mesures POST, l'illumination à la pompe optique ne devrait pas modifier la phase car l'indice du matériau reste inchangée. Il apparaît cependant que le comportement de la phase à basses fréquences soit différent pour l'impulsion avec et sans pompe à cause des fluctuations du faisceau sonde, d'une instabilité dans la ligne à délais et du bruit. Un ajustement linéaire sur une gamme où la phase est linéaire permet de retrouver la bonne fonction de phase. La partie réelle et imaginaire de la photoconductivité peuvent alors être déterminées à partir des equations.

$$\Delta\sigma_1(\omega) = \frac{1+n_s}{Z_0 d} \left( \text{Re} \left[ \frac{E_{\text{ref}}(\omega)}{E_p(\omega)} \right] - 1 \right), \quad (\text{A.4})$$

$$\Delta\sigma_2(\omega) = \frac{1+n_s}{Z_0 d} \text{Im} \left[ \frac{E_{\text{ref}}(\omega)}{E_p(\omega)} \right], \quad (\text{A.5})$$

avec  $E_{\text{ref}}$  et  $E_{\text{pompe}}$  les transformées de Fourier respectives des signaux avec et sans pompe,  $n_s$  l'indice de réfraction du substrat et  $d$  l'épaisseur du matériau qui contient la majorité des photoporteurs. Dans les matériaux homogènes comme les couches d'InGaAs,  $d$  est souvent considéré comme la longueur de pénétration. Dans les matériaux non-homogènes tels que les nanocomposites poreux où les nanofils, la valeur de  $d$  doit être déterminée en fonction des spécificité (porosité, remplissage de nanofils) du système étudié.

## A.2 Algorithme d'annulation des franges d'interférences Fabry-Pérot

La détermination de l'indice de réfraction complexe par technique de la spectroscopie d'absorption THz nécessite un traitement rigoureux des traces THz transmises dans des échantillons optiquement fins. La transformée de Fourier des traces temporelles montrent des artefacts dans le spectre de la fonction de transfert. Ces artefacts proviennent des franges d'interférence Fabry-Pérot des échos multiples aux interfaces de l'échantillon et sont nuisibles aux spectres de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption.

Plusieurs algorithmes sont proposés pour filtrer les oscillations Fabry-Pérot dans des spectres THz d'échantillons optiquement fins [52, 58]. Ces algorithmes sont basés sur la minimisation de l'erreur entre la fonction de transfert théorique  $T_{th}(\omega)$  et la fonction de transfert obtenue expérimentalement  $T_{exp}(\omega)$ . Les figures A.2 (a) et (b) montrent le profil de l'amplitude et de la phase de  $T_{exp}(\omega)$  affecté par des oscillations provenant des interférences Fabry-Pérot dans un film d'acétate de 22  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

La détermination exacte de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  exige une résolution numérique de l'équation 2.10. Pour y arriver, l'approche suggérée par *Taschin et al.* [58] consiste premièrement à définir des valeurs approchées de  $n(\omega)$  et  $\alpha(\omega)$  à partir du modèle correspondant à un échantillon optiquement épais;

$$n_s(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} \phi_{exp}(\omega), \quad (\text{A.6})$$

$$\alpha_s(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left[ \frac{4n_s(\omega)}{(1 + n_s(\omega))^2 |T_{exp}(\omega)|} \right], \quad (\text{A.7})$$

avec  $T(\omega) = |T(\omega)| \exp(i\phi(\omega))$ . Cette première approximation servira de condition initiale à l'algorithme d'optimisation. Dans les figures A.2 (c) et (d), les courbes expérimentales de  $n(\omega)$  et  $\alpha(\omega)$  sont dérivées des équations A.6 et A.7.

La seconde étape consiste à ajuster les courbes expérimentales de  $n(\omega)$  et de  $\alpha(\omega)$  pour extraire le comportement physique réel de ces paramètres. Bien que dans *Taschin et al.* [58], ce sont des polynômes qui sont utilisés pour ajuster les courbes expérimentales, toute autre fonction peut être utilisée à cet effet. Dans les analyses de cette thèse, les fonctions d'ajustement ont été adaptées afin d'obtenir le meilleur ajustement. À partir des équations A.6 et A.7, les fonctions d'ajustement de  $n(\omega)$  et de  $\alpha(\omega)$  ainsi obtenues permettent de déduire la fonction de transfert théorique  $T_{th}(\omega)$  pour une épaisseur  $d$  variable. La détermination de la valeur exacte de l'épaisseur

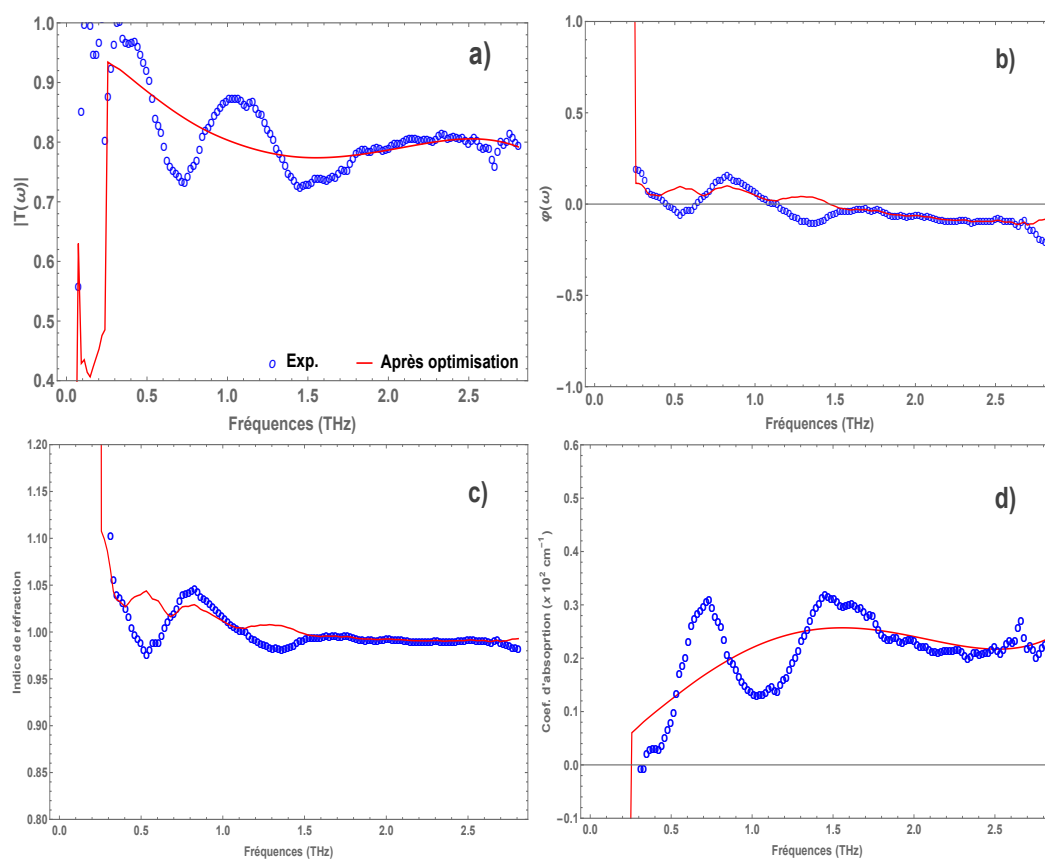


FIGURE A.2 – Spectre avec et sans correction numérique de : (a) Amplitude de  $T(\omega)$ , (b) phase de  $T(\omega)$ , (c) Indice de réfraction et (d) coefficient d'absorption d'un film d'acétate optiquement fin.

$d_{\text{exact}}$  s'effectue numériquement en trouvant la valeur de  $d$  qui minimise la fonction

$$\Delta T = \sum_{\omega} |T_{\text{exp}}(\omega) - T_{\text{th}}(\omega)|^2 + |\phi_{\text{exp}}(\omega) - \phi_{\text{th}}(\omega)|^2. \quad (\text{A.8})$$

La dernière étape de l'algorithme consiste à minimiser numériquement la fonction erreur

$$\Delta T(\omega_i) = |T_{\text{exp}}(\omega_i) - T_{\text{th}}(\omega_i)|^2 + |\phi_{\text{exp}}(\omega_i) - \phi_{\text{th}}(\omega_i)|^2, \quad (\text{A.9})$$

pour chaque composante spectrale de fréquence  $\omega_i$ . Les résultats de cette opération permettent d'extraire des valeurs d'indice de réfraction  $n_{\text{nouv}}(\omega)$  et de coefficient d'absorption  $\alpha_{\text{nouv}}(\omega)$  plus raffinés. Ces nouvelles fonctions seront à leur tour remplacées dans les équations A.6 et A.7 et le même processus est exécuté en boucle jusqu'à ce que  $n_{\text{nouv}}$  et  $\alpha_{\text{nouv}}$  convergent vers les profils réels de  $n$  et  $\alpha$ . Il est à noter que la fonction  $\Delta T(\omega_i)$  utilisée dans cette étude diffère légèrement du modèle considéré dans la référence [58] car il permettrait d'obtenir de meilleurs résultats. Par ailleurs, l'épaisseur  $d_{\text{exact}} = 20 \mu\text{m}$  déterminée pour un film d'acétate commercial est bien cohérent avec la valeur de  $22 \mu\text{m}$  fournie par le fabricant.

## Annexe B

# Fonction de réponse du montage experimental

Une impulsion THz est sujette à plusieurs phénomènes au cours de sa propagation dans un montage expérimental de spectroscopie THz ou de POST. En effet, le profil d'une impulsion émise peut être déformé par l'environnement, et par le système de détection. Il est important d'évaluer la fonction de réponse du montage expérimental afin de mesurer son impact sur l'impulsion THz non seulement afin d'optimiser le montage, mais aussi dans l'analyse des courbes de transmission différentielle pour des échantillons ayant des temps de vie se rapprochant de largeur à mi-hauteur de l'impulsion THz, typiquement 0,4 ps ou moins.

Dans cette section, nous déterminerons la fonction de réponse du montage POST constitué d'un cristal de ZnTe et d'un système de détection par échantillonnage EO. L'impulsion THz détectée est une convolution du signal émis par la fonction de réponse du système :

$$S_{\text{ref}}(t) = \int f(t - t') E_{\text{THz}}(t') dt', \quad (\text{B.1})$$

où  $E_{\text{THz}}$  est l'impulsion THz à la sortie du cristal nonlinéaire, et  $f$  la fonction de réponse du système. D'après les lois des transformées de Fourier, on peut démontrer que [10, 141] :

$$\begin{aligned} S_{\text{ref}}(t) &= \frac{\pi \epsilon_0}{c} \frac{\omega_0^2}{\kappa_{\text{Re}}(\omega_0)} \exp(-2d\kappa_{\text{Im}}(\omega_0)) \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{THz}}(\Omega) f(\Omega) \exp(i\Omega t) d\Omega, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

où  $\omega_0$  est la fréquence centrale de l'impulsion optique,  $\kappa = \kappa_{\text{Re}} + i\kappa_{\text{Im}}$  la constante de propagation, et  $d$  l'épaisseur du cristal EO. La fonction de réponse du système

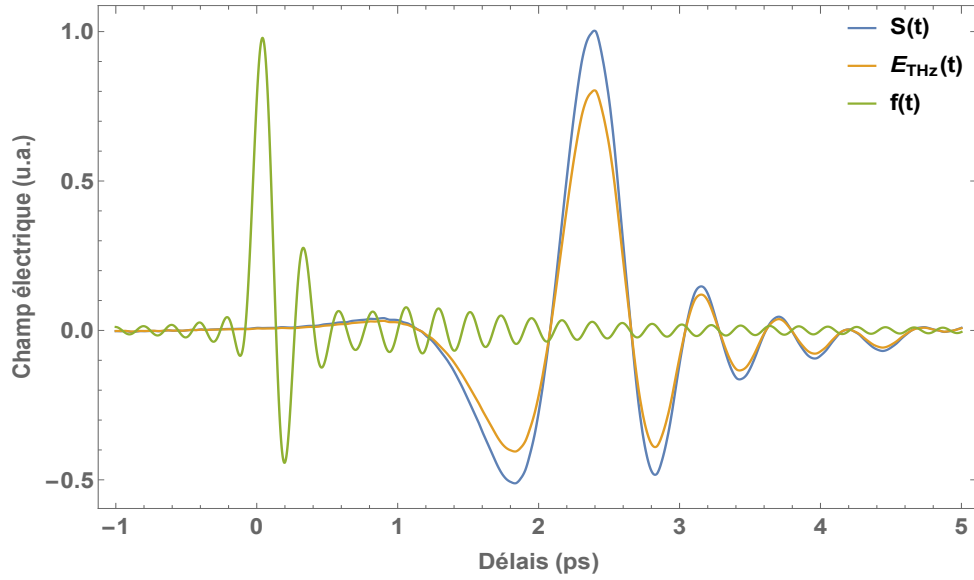


FIGURE B.1 – (a) Profil temporel du champ THz émis  $E_{\text{THz}}(t)$ , du champ THz détecté  $S(t)$  et fonction de réponse  $f(t)$  du montage expérimental.

dans le domaine fréquentiel est définie selon [141]

$$f(\Omega) = Au(\Omega) \cdot \phi(\Omega) \cdot \chi_e^{(2)}(\omega_0; \Omega, \omega - \omega_0) \tilde{t}(\Omega), \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} A(\Omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} A_{\text{opt}}^*(\omega - \omega_0) A_{\text{opt}}(\omega - \omega_0 - \Omega) d\omega, \\ &\approx \frac{|A_{\text{opt}}|^2}{\Delta\omega^2} \exp\left[\frac{-\Omega^2}{4\Delta\omega}\right], \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

$$\phi(\Omega) = \frac{\exp(i\Delta\kappa(\omega_0, \Omega)d) - 1}{i\Delta\kappa(\omega_0, \Omega)}, \quad (\text{B.5})$$

$$\Delta\kappa(\omega_0, \Omega) \approx \frac{\Omega(n(\Omega) - n_g(\omega_0))}{c}, \quad (\text{B.6})$$

$$\tilde{t}(\Omega) = \frac{2}{1 + n(\Omega)}, \quad (\text{B.7})$$

où  $\chi_e^{(2)}(\Omega)$  représente la susceptibilité nonlinéaire du cristal de détection,  $A$  la fonction d'autocorrélation et  $A_{\text{opt}}$  l'amplitude de l'impulsion optique.  $n_g$  représente l'indice de groupe, et  $\tilde{t}$  le coefficient de Fresnel à l'interface air-cristal nonlinéaire (détecteur). Les détails de l'évaluation de l'indice de réfraction du cristal de détection  $n(\Omega)$  sont illustrés dans l'annexe C du mémoire [141].

La figure B.1 illustre les profils de l'impulsion THz émise et détectée, et la fonction de réponse du montage. Le champ émis est déconvolué du champ émis et de la

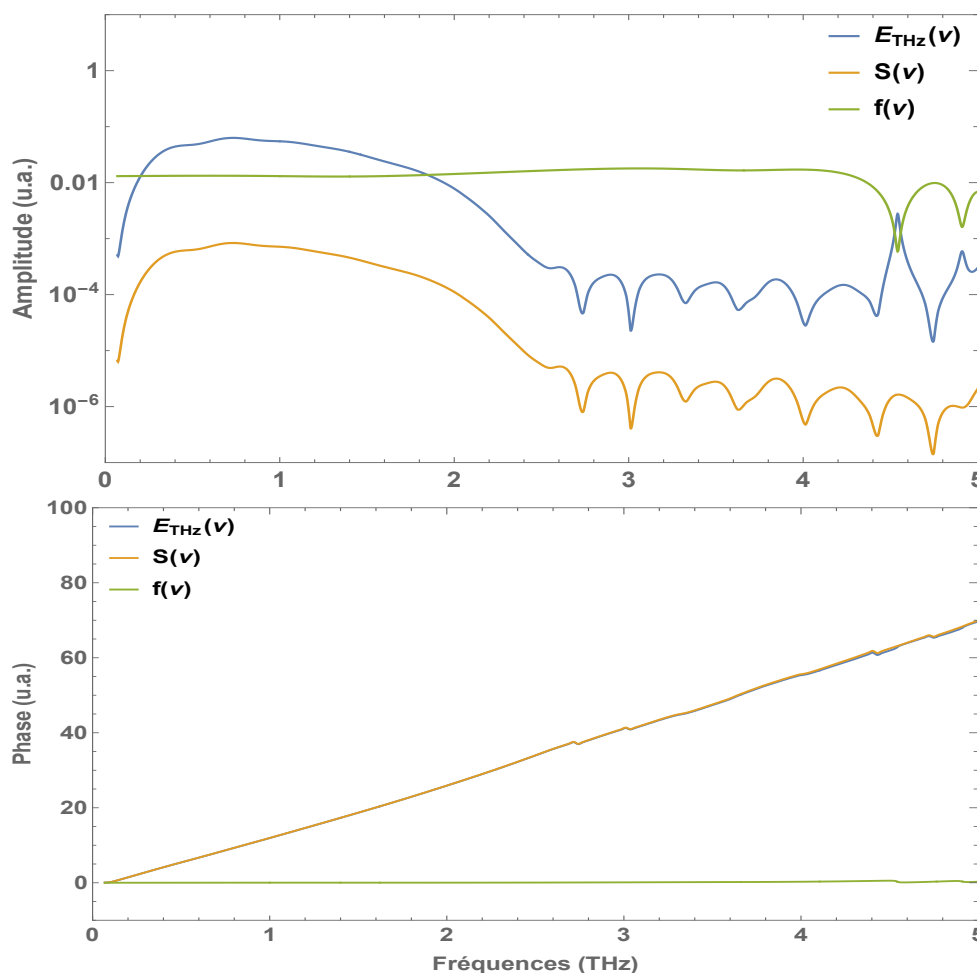


FIGURE B.2 – Amplitude et phase des différents signaux  $E_{\text{THz}}(\nu)$ ,  $S(\nu)$  et  $f(\nu)$ . Les courbes sont normalisées par rapport à la valeur crête de  $f(t)$ .

fonction de réponse du montage (dans ce cas précis du détecteur) pour un cristal ZnTe de 0,5 mm d'épaisseur. Dans le domaine temporel, la fonction de réponse contribue à un étalement et à un léger décalage de l'impulsion THz émise.

La figure B.2 illustre l'amplitude et la phase des champs  $E_{\text{THz}}$ ,  $S$  et  $f$  dans le régime de fréquentiel. La fonction de réponse varie peu sur la gamme 0,2 - 4,5 THz d'intérêt dans cette thèse. Une perte en amplitude est néanmoins observée due à la diffusion et à la réflexion partielle de l'impulsion THz par les optiques présents dans le montage. Par conséquent, aucun impact majeur du contenu en fréquence de l'impulsion THz émise.



## Annexe C

# Contribution à l'étude de transitions de phase dans une couche mésoporeuse de $\text{TiO}_2$ anatase

### C.1 Mise en contexte

Cette section présente notre contribution à l'étude des transitions de phase induite à haute pression dans des structures mésoporeuses de  $\text{TiO}_2$  anatase. Ce travail rentre dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Pr Denis Machon de l'Institut Interdisciplinaire d'Innovation et de Technologie (3IT) et a donné lieu à la publication d'un article de revue *Denis Machon, Laurence Bois, Défi Jr Jubgang Fandio et al.* [8].

Cette étude montre que  $\text{TiO}_2$  mésoporeux anatase peut subir une transition de phase lorsqu'il est soumis à une pression supérieure à 12 GPa. Elle démontre aussi que l'énergie assurant la stabilité de la nouvelle phase est similaire à celle des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ayant des dimensions caractéristiques de 7 nm. La porosité de la matrice  $\text{TiO}_2$  mésoporeuse est un paramètre physique d'intérêt dont l'évolution sous l'effet de la pression peut servir de guide pour identifier la transition de phase. Les images de microscopie électronique de la figure C.1 montre la structure de la couche mésoporeuse de  $\text{TiO}_2$  anatase. La taille des pores est estimée à  $5 \pm 1$  nm. L'approche de ce travail consistait à mesurer la porosité des échantillons de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux sous pression. Des mesures de spectroscopie THz dans le domaine temporel et de spectroscopie Brillouin ont été effectuées pour atteindre cet objectif.

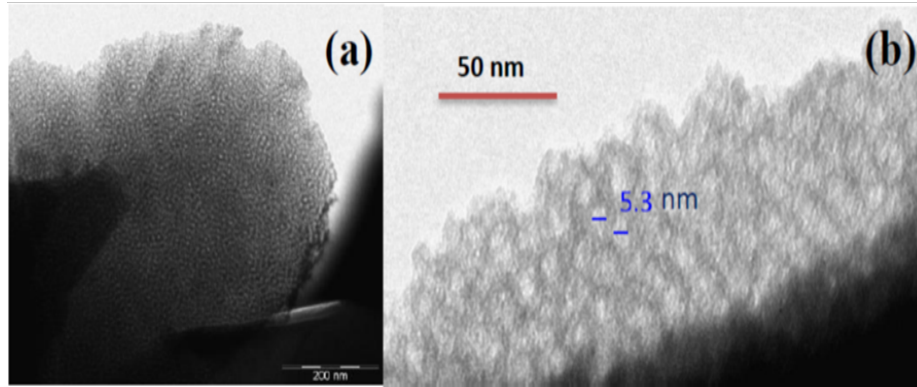


FIGURE C.1 – Image de Microscopie électronique à transmission de couche mésoporeuse de  $\text{TiO}_2$  avec (a) un petit grandissement, (b) un grand grandissement. Figure tirée de [8]

## C.2 Détermination de la porosité

La porosité de nanostructures poreuse peut être déduite en sondant la propriété diélectrique de ces matériaux et en utilisant la théorie des milieux effectifs adaptée. Les échantillons étudiés présentaient une fraction volumique similaire à la porosité. Dans ce cas, c'est le modèle de Bruggeman qui est le plus approprié étudier les propriétés diélectriques de la membrane poreuse. La figure C.2 (haut) montre les traces de l'impulsion de référence et celle transmise au travers d'un échantillon de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux à pression atmosphérique. En considérant une épaisseur effective de 2 mm et le délai  $\Delta t = 11,5$  ps, l'indice de réfraction de groupe de l'échantillon est estimé à  $n=2,73$  selon l'équation 2.1.

Le modèle de Bruggeman lie la porosité  $p$  et la permittivité  $\epsilon_{eff} = n_{eff}^2$  du milieu effectif à la permittivité relative  $\epsilon_r = n^2$  de milieu hôte selon l'équation [51]

$$p \frac{1 - n_{eff}^2}{1 + 2n_{eff}^2} + (1 - p) \frac{n^2 - n_{eff}^2}{n^2 + 2n_{eff}^2} = 0. \quad (\text{C.1})$$

L'application numérique donne  $p \sim 57\%$  à partir des mesures de spectroscopie THz. Cette valeur de  $p$  est cohérente avec la valeur de 60% estimée de la spectroscopie Brillouin du même échantillon. Cet accord a permis de valider la spectroscopie Brillouin pour la mesure de la porosité des échantillons à haute pression là où le montage THz n'était plus adapté.

La figure C.2 (du bas) montre l'évolution de la porosité et de la position centrale des pics Brillouin à haute pression. Les cercles pleins et vides représentent les points de compression et de décompression respectivement. La porosité de l'échantillon

diminue avec l'augmentation de la pression. Au delà de 12 GPa, l'échantillon dépressurisé ne retrouve la porosité lors de la compression, indiquant ainsi une transition de phase.

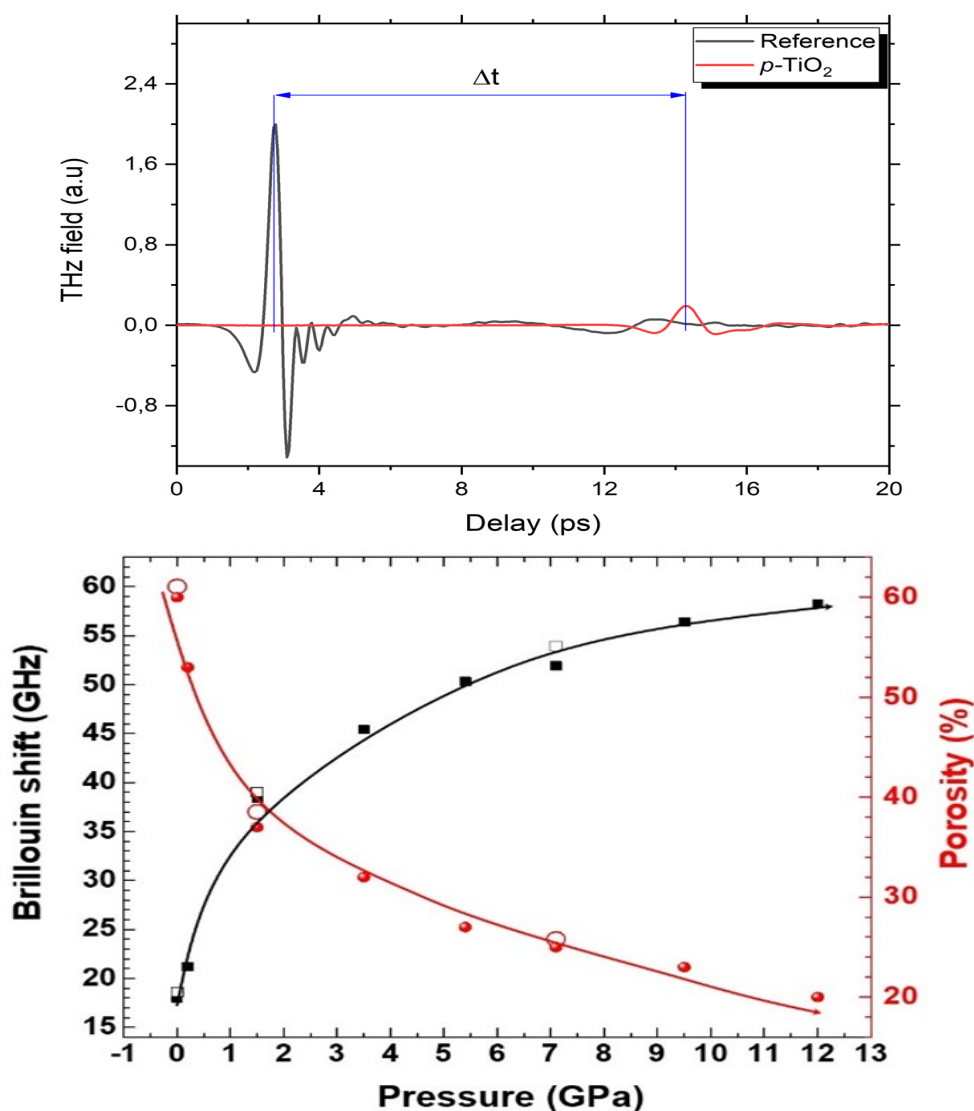


FIGURE C.2 – En haut : Impulsion THz de référence et impulsion transmise au travers de l'échantillon de  $\text{TiO}_2$  de 2 mm d'épaisseur. En bas : pression appliquée en fonction de la position centrale des pics Brillouin et de la porosité. Les cercles pleins représente des points niveau de pression et les cercles vides, les niveaux de décompression. Figures tirées de [8].

# Bibliographie

- [1] Christopher D. Stoik, Matthew J. Bohn et James L. Blackshire. Nondestructive evaluation of aircraft composites using transmissive terahertz time domain spectroscopy. *Opt. Express* **16**(21), 17039–17051 (2008). [cf. p. xi, 2]
- [2] Ropagnol Xavier. *Développement d'une source de radiation térahertz (THz) intense et mise en forme d'impulsions THz à partir d'une antenne de grande ouverture de ZnSe*. Thèse de Doctorat, Université du Québec INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, (2016). [cf. p. xi, 6, 10, 16]
- [3] Band structure and carrier concentration, silicon. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/bandstr.html>. [cf. p. xii, 48, 49, 86, 124, 132]
- [4] J.R. Knab, X. Lu, F.A. Vallejo, G. Kumar, T.E. Murphy et L. Michael Hayden. Ultrafast carrier dynamics and optical properties of nanoporous silicon at terahertz frequencies. *Optical Materials Express* **4**(2), 300–307 (2014). [cf. p. xiii, 3, 53, 62, 63, 76, 82]
- [5] Beaudoin Alexandre. *Étude de la dynamique des porteurs dans des nanofils de silicium par spectroscopie térahertz*. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke,, (2013). [cf. p. xiv, 95, 96, 103]
- [6] Electrical properties, ingaas. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaInAs/ebasic.html>. [cf. p. xiv, 108]
- [7] srim.exe (c) 1984-2013, james f. ziegler. <http://srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm>. [cf. p. xiv, 109, 132]
- [8] D. Machon, L. Bois, D. J. Jubgang Fandio, Q. Martinet, A. Forestier, S. Le Floch, J. Margueritat, V. Pishedda, D. Morris et L. Saviot. Revisiting pressure-induced transitions in mesoporous anatase tio<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* **13**, 23488 (2019). [cf. p. xvi, xvi, 147, 148, 149]
- [9] X.-C. Zhang et J. Xu. *Introduction to the THz Wave Photonics*. Springer, (2010). doi:10.1007/978-1-4419-0978-7. [cf. p. 1, 6, 7, 8, 10, 31]
- [10] Y.-S. Lee. *Principles of Terahertz Science and Technology*. Springer, (2009). doi: ISBN 978-0-387-09539-4. [cf. p. 1, 11, 15, 16, 144]

- [11] P. R. Smith, D. H. Auston et M. C. Nuss. Subpicosecond photoconducting dipole antennas. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **24**(2), 255–260 (1988). [cf. p. 2]
- [12] A. Beaudoin, B. Salem, T. Baron, P. Gentile et D. Morris. Impact of  $n$ -type doping on the carrier dynamics of silicon nanowires studied using optical-pump terahertz-probe spectroscopy. *Phys. Rev. B* **89**, 115316 (2014). [cf. p. 3, 16, 23, 37, 76, 77, 82, 95, 96, 99, 103, 105]
- [13] Hannah J Joyce, Callum J Docherty, Qiang Gao, H Hoe Tan, Chennupati Jagadish, James Lloyd-Hughes, Laura M Herz et Michael B Johnston. Electronic properties of gaas, inas and inp nanowires studied by terahertz spectroscopy. *Nanotechnology* **24**(21), 214006 (2013). [cf. p. 3, 38, 76, 103]
- [14] Hannah J Joyce, Jessica L Boland, Christopher L Davies, Sarwat A Baig et Michael B Johnston. A review of the electrical properties of semiconductor nanowires : insights gained from terahertz conductivity spectroscopy. *Semiconductor Science and Technology* **31**(10), 103003 (2016). [cf. p. 3, 23, 76, 77]
- [15] P. Parkinson, C. Dodson, H.J. Joyce, K.A. Bertness, N.A. Sanford, L.M. Herz et M.B. Johnston. Noncontact measurement of charge carrier lifetime and mobility in gan nanowires. *Nano Letters* **12**(9), 4600–4604 (2012). [cf. p. 3, 76]
- [16] Matthew R. Bergren, Chito E. Kendrick, Nathan R. Neale, Joan M. Redwing, Reuben T. Collins, Thomas E. Furtak et Matthew C. Beard. Ultrafast electrical measurements of isolated silicon nanowires and nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**(12), 2050–2057 (2014). [cf. p. 3, 23, 77, 99]
- [17] Demetra Tsokkou, Andreas Othonos et Matthew Zervos. Carrier dynamics and conductivity of  $\text{SnO}_2$  nanowires investigated by time-resolved terahertz spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **100**(13), 133101 (2012). [cf. p. 3, 76]
- [18] H. Tang, L. . Zhu, L. Zhao, X. Zhang, J. Shan et S. . Lee. Carrier dynamics in si nanowires fabricated by metal-assisted chemical etching. *ACS Nano* **6**(9), 7814–7819 (2012). [cf. p. 3]
- [19] Jason B. Baxter et Charles A. Schmuttenmaer. Conductivity of zno nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**(50), 25229–25239 (2006). [cf. p. 3, 23, 77]
- [20] Petr Kužel et Hynek Němec. Terahertz spectroscopy of nanomaterials : a close look at charge-carrier transport. *Advanced Optical Materials* **8**(3), 1900623 (2020). [cf. p. 3, 77, 115]
- [21] N. S. Daghestani, M. A. Cataluna, G. Berry, G. Ross et M. J. Rose. Terahertz emission from inas/gaas quantum dot based photoconductive devices. *Appl. Phys. Lett.* **98**(18), 181107 (2011). [cf. p. 3]
- [22] Alexander E. De Los Reyes, John Daniel Vasquez, Hannah R. Bardolaza, Lorenzo P. Lopez, Che-Yung Chang, Armando S. Somintac, Arnel A. Salvador,

- Der-Jun Jang et Elmer S. Estacio. Low-temperature carrier dynamics in mbe-grown inas/gaas single- and multi-layered quantum dots investigated via photoluminescence and terahertz time-domain spectroscopy. *Opt. Mater. Express* **10**(1), 178–186 (2020). [cf. p. 3]
- [23] W.H. Evers, J.M. Schins, M. Aerts, A. Kulkarni, P. Capiod, M. Berthe, B. Grandidier, C. Delerue, H.S.J. Van Der Zant, C. Van Overbeek, J.L. Peters, D. Vanmaekelbergh et L.D.A. Siebbeles. High charge mobility in two-dimensional percolative networks of pbse quantum dots connected by atomic bonds. *Nat. Commun.* **6**, 8195 (2015). [cf. p. 3, 23, 76, 77]
- [24] K. Židek, K. Zheng, C.S. Ponseca, M.E. Messing, L.R. Wallenberg, P. Chábera, M. Abdellah, V. Sundström et T. Pullerits. Electron transfer in quantum-dot-sensitized zno nanowires : Ultrafast time-resolved absorption and terahertz study. *Journal of the American Chemical Society* **134**(29), 12110–12117 (2012). [cf. p. 3, 76]
- [25] Lyubov V. Titova, Tyler L. Cocker, David G. Cooke, Xiongyao Wang, Al Meldrum et Frank A. Hegmann. Ultrafast percolative transport dynamics in silicon nanocrystal films. *Phys. Rev. B* **83**, 085403 (2011). [cf. p. 3, 16, 76, 77, 90, 92, 115]
- [26] D. G. Cooke, A. N. MacDonald, A. Hryciw, J. Wang, Q. Li, A. Meldrum et F. A. Hegmann. Transient terahertz conductivity in photoexcited silicon nanocrystal films. *Phys. Rev. B* **73**, 193311 (2006). [cf. p. 3, 76, 77]
- [27] D. G. Cooke, A. Meldrum et P. Uhd Jepsen. Ultrabroadband terahertz conductivity of si nanocrystal films. *Appl. Phys. Lett.* **101**(21), 211107 (2012). [cf. p. 3, 23, 76, 77]
- [28] Défi Junior Jubgang Fandio, Stéphanie Sauze, Abderraouf Boucherif, Richard Arès, Bouraoui Ilahi et Denis Morris. Terahertz photoconductivity and photocarrier dynamics in graphene–mesoporous silicon nanocomposites. *Phys. Rev. B* **102**, 115407 (2020). [cf. p. 3, 16, 23, 37, 115, 116, 121, 128, 135]
- [29] Gordon M. Turner, Matthew C. Beard et Charles A. Schmuttenmaer. Carrier localization and cooling in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**(45), 11716–11719 (2002). [cf. p. 3, 28, 77]
- [30] J. Lloyd-Hughes et T.-I. Jeon. A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* **33**(9), 871–925 (2012). [cf. p. 3, 9, 22, 24]
- [31] N. V. Smith. Classical generalization of the drude formula for the optical conductivity. *Phys. Rev. B* **64**, 155106 (2001). [cf. p. 3]
- [32] T. L. Cocker, D. Baillie, M. Buruma, L. V. Titova, R. D. Sydora, F. Marsiglio et F. A. Hegmann. Microscopic origin of the drude-smith model. *Phys. Rev. B* **96**, 205439 (2017). [cf. p. 3, 25, 26, 77, 78, 88, 90, 115, 123, 124, 128]

- [33] Ammar Zakar, Rihan Wu, Dimitri Chekulaev, Vera Zerova, Wei He, Leigh Canham et Andrey Kaplan. Carrier dynamics and surface vibration-assisted auger recombination in porous silicon. *Phys. Rev. B* **97**, 155203 (2018). [cf. p. 3, 37, 53, 64, 76]
- [34] Petrov Branko. *Étude de matériaux photoconducteurs ultra rapides à faible gap et leurs applications dans les dispositifs et systèmes THz*. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke,, (2016). [cf. p. 3, 6, 7, 8, 37, 39, 109, 114]
- [35] W. He, R. Wu, I. V. Yurkevich, L. T. Canham et A. Kaplan. Reconstructing charge-carrier dynamics in porous silicon membranes from time-resolved interferometric measurements. *Sci. Rep.* **8**(1) (2018). [cf. p. 3, 76]
- [36] Wather Markus. *Modern Spectroscopy on Biological Molecules, Structure and Bonding Investigated by THz time-domain and transient phase-grating Spectroscopy*. Thèse de Doctorat, University of Freiburg,, (2003). [cf. p. 6, 19]
- [37] D. You, R. R. Jones, P. H. Bucksbaum et D. R. Dykaar. Generation of high-power sub-single-cycle 500-fs electromagnetic pulses. *Opt. Lett.* **18**(4), 290–292 (1993). [cf. p. 10]
- [38] S. Winnerl. Scalable microstructured photoconductive terahertz emitters. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* **33**(4), 431–454 (2012). cited By 47. [cf. p. 10]
- [39] Nshimirimana Josélyne. *Caractéristiques d'antennes térahertz photoconductrices de type micro-ruban coplanaire*. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, (2016). [cf. p. 10]
- [40] A. Tomasino, F. Buccheri, S. Stivala, A.C. Busacca, M. Peccianti et R. Morandotti. A wideband thz time domain spectroscopy table-top system based on ultrafast pulsed laser : Model and experiments. (2014). cited By 0. [cf. p. 11, 16]
- [41] Maksym Ivanov, Illia Thiele, Luc Bergé, Stefan Skupin, Danas Buožius et Virgilijus Vaičaitis. Intensity modulated terahertz vortex wave generation in air plasma by two-color femtosecond laser pulses. *Opt. Lett.* **44**(15), 3889–3892 (2019). [cf. p. 11]
- [42] M. Battiato, K. Carva et P. M. Oppeneer. Superdiffusive spin transport as a mechanism of ultrafast demagnetization. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027203 (2010). [cf. p. 11]
- [43] T. Seifert, S. Jaiswal, U. Martens, J. Hannegan, L. Braun, P. Maldonado, F. Freimuth, A. Kronenberg, J. Henrizi, I. Radu, E. Beaurepaire, Y. Mokrousov, P.M. Oppeneer, M. Jourdan, G. Jakob, D. Turchinovich, L.M. Hayden, M. Wolf, M. Münzenberg, M. Kläui et T. Kampfrath. Efficient metallic spintronic emitters of ultrabroadband terahertz radiation. *Nature Photonics* **10**(7), 483–488 (2016). cited By 231. [cf. p. 11]



- [44] H. Němec, L. Fekete, F. Kadlec, P. Kužel, M. Martin, J. Mangeney, J. C. Delagnes et P. Mounaix. Ultrafast carrier dynamics in  $\text{br}^+$ -bombarded  $\text{inp}$  studied by time-resolved terahertz spectroscopy. *Phys. Rev. B* **78**, 235206 (2008). [cf. p. 16, 86, 114, 121]
- [45] Hynek Němec, Petr Kužel et Villy Sundström. Far-infrared response of free charge carriers localized in semiconductor nanoparticles. *Phys. Rev. B* **79**, 115309 (2009). [cf. p. 16, 77, 88]
- [46] Défi Junior Jubgang Fandio, Stéphanie Sauze, Abderraouf Boucherif, Richard Arès et Denis Morris. Structural, optical and terahertz properties of graphene-mesoporous silicon nanocomposites. *Nanoscale Adv.* **2**, 340–346 (2020). [cf. p. 16, 71, 81, 83, 92, 135]
- [47] Ali Mousavian, Byounghwak Lee, Andrew D. Stickel et Yun-Shik Lee. Ultrafast photocarrier dynamics in single-layer graphene driven by strong terahertz pulses. *J. Opt. Soc. Am. B* **35**(6), 1255–1259 (2018). [cf. p. 16]
- [48] I. Babushkin, W. Kuehn, C. Köhler, S. Skupin, L. Bergé, K. Reimann, M. Woerner, J. Herrmann et T. Elsaesser. Ultrafast spatiotemporal dynamics of terahertz generation by ionizing two-color femtosecond pulses in gases. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 053903 (2010). [cf. p. 16]
- [49] S.J. Heo, S. Yoon, S.H. Oh, D.H. Yoon et H.J. Kim. Influence of high-pressure treatment on charge carrier transport in pbs colloidal quantum dot solids. *Nanoscale* **6**(2), 903–907 (2014). [cf. p. 23, 77]
- [50] L.V. Titova, T.L. Cocker, S. Xu, J.-M. Baribeau, X. Wu, D.J. Lockwood et F.A. Hegmann. Ultrafast carrier dynamics and the role of grain boundaries in polycrystalline silicon thin films grown by molecular beam epitaxy. *Semiconductor Science and Technology* **31**(10) (2016). [cf. p. 23, 77]
- [51] V.A. Markel. Introduction to the maxwell garnett approximation : Tutorial. *Journal of the Optical Society of America A: Optics and Image Science, and Vision* **33**(7), 1244–1256 (2016). [cf. p. 28, 29, 62, 148]
- [52] L. Duvillaret, F. Garet et J.-L. Coutaz. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* **2**(3), 739–745 (1996). [cf. p. 32, 43, 60, 141]
- [53] W. Shockley et W. T. Read. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Phys. Rev.* **87**, 835–842 (1952). [cf. p. 37, 103]
- [54] J C Delagnes, P Mounaix, H Němec, L Fekete, F Kadlec, P Kužel, M Martin et J Mangeney. High photocarrier mobility in ultrafast ion-irradiated  $\text{in}_{0.53}\text{ga}_{0.47}\text{as}$  for terahertz applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**(19), 195103 (2009). [cf. p. 37, 114, 118, 128]
- [55] P. Uhd Jepsen, W. Schairer, I. H. Libon, U. Lemmer, N. E. Hecker, M. Birkholz, K. Lips et M. Schall. Ultrafast carrier trapping in microcrystalline silicon



- observed in optical pump–terahertz probe measurements. *Appl. Phys. Lett.* **79**(9), 1291–1293 (2001). [cf. p. 37]
- [56] H.J. Joyce, J. Wong-Leung, C.-K. Yong, C.J. Docherty, S. Paiman, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, J. Lloyd-Hughes, L.M. Herz et M.B. Johnston. Ultralow surface recombination velocity in in p nanowires probed by terahertz spectroscopy. *Nano Letters* **12**(10), 5325–5330 (2012). [cf. p. 38, 77, 103]
- [57] C. J. Johnson, G. H. Sherman et R. Weil. Far infrared measurement of the dielectric properties of gaas and cdte at 300 k and 8 k. *Appl. Opt.* **8**(8), 1667–1671 (1969). [cf. p. 42]
- [58] Andrea Taschin, Paolo Bartolini, Jordanka Tasseva et Renato Torre. Thz time-domain spectroscopic investigations of thin films. *Measurement* **118**, 282–288 (2017). [cf. p. 44, 60, 141, 143]
- [59] L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* **57**(10), 1046–1048 (1990). [cf. p. 49, 53, 54, 64, 76]
- [60] V. Lehmann et U. Gösele. Porous silicon formation : A quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.* **58**(8), 856–858 (1991). [cf. p. 49, 54]
- [61] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan et C. Delerue. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots : The role of oxygen. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197–200 (1999). [cf. p. 49, 76]
- [62] L.T Canham, T.I Cox, A Loni et A.J Simons. Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology. *Applied Surface Science* **102**, 436 – 441 (1996). [cf. p. 49, 53, 64]
- [63] Shu-Zee Alencious Lo. *Applications of porous silicon in terahertz technology*. Thèse de Doctorat, University of Maryland,, (2010). [cf. p. 49]
- [64] L. Canham et J. Xu. *Handbook of Porous Silicon*. Springer, (2014). doi:10.1007/978-3-319-05744-6. [cf. p. 50, 53, 54, 64, 72, 76]
- [65] Abderrahim Rahim Boucherif, Abderraouf Boucherif, Gitanjali Kolhatkar, Andreas Ruediger et Richard Arès. Graphene – mesoporous si nanocomposite as a compliant substrate for heteroepitaxy. *Small* **13**(18), 1603269 (2017). [cf. p. 50, 55, 64, 71, 76, 81, 90]
- [66] Gitanjali Kolhatkar, Abderraouf Boucherif, Abderrahim Rahim Boucherif, Arthur Dupuy, Luc G Fréchette, Richard Arès et Andreas Ruediger. Extreme temperature stability of thermally insulating graphene-mesoporous-silicon nanocomposite. *Nanotechnology* **29**(14), 145701 (2018). [cf. p. 50, 54, 58, 76, 81, 84]
- [67] Honglae Sohn, Sonia Létant, Michael J. Sailor et William C. Trogler. Detection of fluorophosphonate chemical warfare agents by catalytic hydrolysis with a porous silicon interferometer. *Journal of the American Chemical Society* **122**(22), 5399–5400 (2000). [cf. p. 53]

- [68] N. Massad-Ivanir, G. Shtenberg, N. Raz, C. Gazenbeek, D. Budding, M.P. Bos et E. Segal. Porous silicon-based biosensors : Towards real-time optical detection of target bacteria in the food industry. *Sci. Rep.* **6** (2016). [cf. p. 53]
- [69] Kenry, Joo Chuan Yeo et Chwee Teck Lim. Emerging flexible and wearable physical sensing platforms for healthcare and biomedical applications. *Microsyst. Nanoeng.* **2**, 16043 (2016). [cf. p. 53]
- [70] G Lammel, S Schweizer et Ph Renaud. Microspectrometer based on a tunable optical filter of porous silicon. *Sensors and Actuators A: Physical* **92**(1), 52 – 59 (2001). [cf. p. 53]
- [71] M. Ge, J. Rong, X. et C. Zhou. Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life. *Nano Letters* **12**(5), 2318–2323 (2012). [cf. p. 53]
- [72] Anna Douglas, Nitin Muralidharan, Rachel Carter, Keith Share et Cary L. Pint. Ultrafast triggered transient energy storage by atomic layer deposition into porous silicon for integrated transient electronics. *Nanoscale* **8**, 7384–7390 (2016). [cf. p. 53]
- [73] R. Schwarz, F. Wang, M. Ben-Chorin, S. Grebner, A. Nikolov et F. Koch. Photocarrier grating technique in mesoporous silicon. *Thin Solid Films* **255**(1-2), 23–26 (1995). [cf. p. 53, 64, 76, 77]
- [74] R. Tomasiunas, I. Pelant, J. Kočka, P. Knápek, R. Lévy, P. Gilliot, J. B. Grun et B. Hönerlage. Carrier diffusion in porous silicon studied by transient laser-induced grating spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **79**(5), 2481–2486 (1996). [cf. p. 53, 64, 76]
- [75] Shu-Zee A. Lo, Andrea M. Rossi et Thomas E. Murphy. Terahertz transmission through p(+) porous silicon membranes. *Phys. Status Solidi A* **206**(6), 1273–1277 (2009). [cf. p. 53, 63]
- [76] X Chen, D Uttamchandani, C Trager-Cowan et K P O'Donnell. Luminescence from porous silicon. *Semiconductor Science and Technology* **8**(1), 92 (1993). [cf. p. 53, 54]
- [77] Y. Qu, L. Liao, Y. Li, H. Zhang, Y. Huang et X. Duan. Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires. *Nano Letters* **9**(12), 4539–4543 (2009). [cf. p. 53, 76]
- [78] Arvin I. Mabilangan, Lorenzo P. Lopez, Maria Angela B. Faustino, Joselito E. Muldera, Neil Irvin F. Cabello, Elmer S. Estacio, Arnel A. Salvador et Armando S. Somintac. Porosity dependence of terahertz emission of porous silicon investigated using reflection geometry terahertz time-domain spectroscopy. *Superlattices and Microstructures* **100**, 892 – 899 (2016). [cf. p. 53]
- [79] Jarno Salonen et Ermei Mäkilä. Thermally carbonized porous silicon and its recent applications. *Advanced Materials* **30**(24), 1703819 (2018). [cf. p. 54, 67]

- [80] Shunsuke Muto, A.V. Vasin, Yukari Ishikawa, Noriyoshi Shibata, Jarno Salonen et Vesa Pekka Lehto. Nano-order structural analysis of white light-emitting silicon oxide prepared by successive thermal carbonization/oxidation of the porous silicon. Dans *PRICM 6*, tome 561 de *Materials Science Forum*, 1127–1130. Trans Tech Publications Ltd, (2007). [cf. p. 54]
- [81] J.M. Buriak. Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces. *Chemical Reviews* **102**(5), 1271–1308 (2002). cited By 1330. [cf. p. 54]
- [82] G. Müller, M. Nerding, N. Ott, H. P. Strunk et R. Brendel. Sintering of porous silicon. *physica status solidi (a)* **197**(1), 83–87. [cf. p. 57]
- [83] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* **473**(5), 51 – 87 (2009). [cf. p. 57]
- [84] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **143**(1), 47 – 57 (2007). [cf. p. 57]
- [85] Ado Jorio. Raman spectroscopy in graphene-based systems : Prototypes for nanoscience and nanometrology. **2012(234216)** (2012). Exploring graphene. [cf. p. 57]
- [86] Landon. Oakes, Andrew. Westover, Jeremy W. Mares, Shahana. Chatterjee, William. R. Erwin, Rizia. Bardhan, Sharon. M. Weiss et Cary. L. Pint. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors. *Sci. Rep.* **3**(7), 3020 (2013). [cf. p. 57]
- [87] T.Jawhari, A.Roid et J.Casado. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon* **33**(6), 1561–1565 (1995). [cf. p. 57]
- [88] I-Tan Lin, Jia-Ming Liu, Kai-Yao Shi, Pei-Shan Tseng, Kuang-Hsiung Wu, Chih-Wei Luo et Lain-Jong Li. Terahertz optical properties of multilayer graphene : Experimental observation of strong dependence on stacking arrangements and misorientation angles. *Phys. Rev. B* **86**, 235446 (2012). [cf. p. 63]
- [89] Bernard A. Weinstein et G. J. Piermarini. Raman scattering and phonon dispersion in si and gap at very high pressure. *Phys. Rev. B* **12**, 1172–1186 (1975). [cf. p. 63]
- [90] Duhee Yoon, Young-Woo Son et Hyeonsik Cheong. Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy. *Nano Letters* **11**(8), 3227–3231 (2011). [cf. p. 65]
- [91] Thuc-Quyen Nguyen, Junjun Wu, Vinh Doan, Benjamin J. Schwartz et Sarah H. Tolbert. Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites. *Science* **288**(5466), 652–656 (2000). [cf. p. 66]
- [92] H. W. Shim, K. C. Kim, Y. H. Seo, K. S. Nahm, E.-K. Suh, H. J. Lee et Y. G. Hwang. Anomalous photoluminescence from 3c-sic grown on si(111) by

- rapid thermal chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **70**(13), 1757–1759 (1997). [cf. p. 66]
- [93] J.Y. Fan, X.L. Wu et Paul K. Chu. Low-dimensional sic nanostructures : Fabrication, luminescence, and electrical properties. *Progress in Materials Science* **51**(8), 983 – 1031 (2006). [cf. p. 66, 69]
- [94] Y. J. Seo, H. J. Cheon et Doo Jin Choi. Enhancement of the thermal stability of photoluminescence by the carbonization of porous silicon. *Journal of Materials Science Letters* **17**(4), 313–315 (1998). [cf. p. 67]
- [95] J. Salonen, E. Laine et L. Niinistö. Thermal carbonization of porous silicon surface by acetylene. *J. Appl. Phys.* **91**(1), 456–461 (2002). [cf. p. 67]
- [96] A. V. Vasin, P. N. Okholin, I. N. Verovsky, A. N. Nazarov, V. S. Lysenko, K. I. Kholostov, V. P. Bondarenko et Y. Ishikawa. Study of the processes of carbonization and oxidation of porous silicon by raman and ir spectroscopy. *Semiconductors* **45**(3), 350–354 (2011). [cf. p. 67]
- [97] J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, A. Janotti, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle et D. D. Awschalom. Defects in sic for quantum computing. *J. Appl. Phys.* **109**(10), 102417 (2011). [cf. p. 67, 70]
- [98] Alexander W. Achtstein, Andrei Schliwa, Anatol Prudnikau, Marya Hardzei, Mikhail V. Artemyev, Christian Thomsen et Ulrike Woggon. Electronic structure and exciton–phonon interaction in two-dimensional colloidal cdse nanosheets. *Nano Letters* **12**(6), 3151–3157 (2012). [cf. p. 69]
- [99] B. Segall, S. A. Alterovitz, E. J. Haugland et L. G. Matus. Compensation in epitaxial cubic sic films. *Appl. Phys. Lett.* **49**(10), 584–586 (1986). [cf. p. 69]
- [100] J. A. Freitas, S. G. Bishop, P. E. R. Nordquist et M. L. Gipe. Donor binding energies determined from temperature dependence of photoluminescence spectra in undoped and aluminum-doped beta sic films. *Appl. Phys. Lett.* **52**(20), 1695–1697 (1988). [cf. p. 69]
- [101] Paul Azuelos, Pauline Girault, Nathalie Lorrain, Yannick Dumeige, Loïc Bodiou, Luiz Poffo, Mohammed Guendouz, Monique Thual et Joël Charrier. Optimization of porous silicon waveguide design for micro-ring resonator sensing applications. *Journal of Optics* **20**(8), 085301 (2018). [cf. p. 76]
- [102] H. F. Arrand, T. M. Benson, A. Loni, R. Arens-Fischer, M. Kruger, M. Thonissen, H. Luth et S. Kershaw. Novel liquid sensor based on porous silicon optical waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters* **10**(10), 1467–1469 (1998). [cf. p. 76]
- [103] Kyowon Kim et Thomas E. Murphy. Porous silicon integrated mach-zehnder interferometer waveguide for biological and chemical sensing. *Opt. Express* **21**(17), 19488–19497 (2013). [cf. p. 76]

- [104] A. P. Cohn, W. R. Erwin, K. Share, L. Oakes, A. S. Westover, R. E. Carter, R. Bardhan et C. L. Pint. All silicon electrode photocapacitor for integrated energy storage and conversion. *Nano Letters* **15**(4), 2727–2731 (2015). [cf. p. 76]
- [105] B. González-Díaz, R. Guerrero-Lemus, P. Haro-González, D. Borchert et C. Hernández-Rodríguez. Down-conversion properties of luminescent silicon nanostructures formed and passivated in hno<sub>3</sub>-based solutions. *Thin Solid Films* **511-512**, 473 – 477 (2006). [cf. p. 76]
- [106] C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B* **48**, 11024–11036 (1993). [cf. p. 76]
- [107] Walter Jaimes Salcedo, Francisco Javier Ramirez Fernandez et Joel C. Rubim. Photoluminescence quenching effect on porous silicon films for gas sensors application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **60**(5), 1065 – 1070 (2004). [cf. p. 76]
- [108] J. Sun, Y. W. Lu, X. W. Du et S. A. Kulinich. Improved visible photoluminescence from porous silicon with surface si-ag bonds. *Appl. Phys. Lett.* **86**(17), 171905 (2005). [cf. p. 76]
- [109] Xi-Wen Du, Ying-Wei Lu, Jun-Peng Liu et Jing Sun. Improvement of photoluminescence properties of porous silicon by silica passivation. *Applied Surface Science* **252**(12), 4161 – 4166 (2006). [cf. p. 76]
- [110] Wei He, Ammar Zakar, Thomas Roger, Igor V. Yurkevich et Andre Kaplan. Determination of recombination coefficients for nanocrystalline silicon embedded in hydrogenated amorphous silicon. *Opt. Lett.* **40**(16), 3889–3892 (2015). [cf. p. 76]
- [111] M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg et A. Sa'ar. Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Phys. Rev. B* **69**, 155311 (2004). [cf. p. 76]
- [112] Mingjie Li, Guichuan Xing, Guozhong Xing, Bo Wu, Tom Wu, Xinhai Zhang et Tze Chien Sum. Origin of green emission and charge trapping dynamics in zno nanowires. *Phys. Rev. B* **87**, 115309 (2013). [cf. p. 76]
- [113] A.W. Cohn, A.M. Schimpf, C.E. Gunthardt et D.R. Gamelin. Size-dependent trap-assisted auger recombination in semiconductor nanocrystals. *Nano Letters* **13**(4), 1810–1815 (2013). [cf. p. 76]
- [114] E. Hendry, M. Koeberg, B. O'Regan et M. Bonn. Local field effects on electron transport in nanostructured tio2 revealed by terahertz spectroscopy. *Nano Letters* **6**(4), 755–759 (2006). [cf. p. 77]
- [115] J.H. Strait, H. Wang, S. Shivaraman, V. Shields, M. Spencer et F. Rana. Very slow cooling dynamics of photoexcited carriers in graphene observed by optical-pump terahertz-probe spectroscopy. *Nano Letters* **11**(11), 4902–4906 (2011). [cf. p. 84]



- [116] Farhan Rana, Jared H. Strait, Haining Wang et Christina Manolatu. Ultra-fast carrier recombination and generation rates for plasmon emission and absorption in graphene. *Phys. Rev. B* **84**, 045437 (2011). [cf. p. 84]
- [117] Farhan Rana. Electron-hole generation and recombination rates for coulomb scattering in graphene. *Phys. Rev. B* **76**, 155431 (2007). [cf. p. 84]
- [118] Farhan Rana, Paul A. George, Jared H. Strait, Jahan Dawlaty, Shriram Shivaraman, Mvs Chandrashekar et Michael G. Spencer. Carrier recombination and generation rates for intravalley and intervalley phonon scattering in graphene. *Phys. Rev. B* **79**, 115447 (2009). [cf. p. 84]
- [119] M. A. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, S. Oda, Shigeyasu Uno, Z. A. K. Durrani et W. I. Milne. Hopping conduction in size-controlled si nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **100**(1), 014303 (2006). [cf. p. 90, 92]
- [120] Z.A.K. Durrani et M.A. Rafiq. Electronic transport in silicon nanocrystals and nanochains. *Microelectronic Engineering* **86**(4), 456 – 466 (2009). [cf. p. 92]
- [121] Xin Zhou, Kouichi Usami, M. A. Rafiq, Yoshishige Tsuchiya, Hiroshi Mizuta et Shunri Oda. Influence of nanocrystal size on the transport properties of si nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **104**(2), 024518 (2008). [cf. p. 92]
- [122] Imagej, image processing and analysis in java. [https ://imagej.nih.gov/ij](https://imagej.nih.gov/ij). [cf. p. 96]
- [123] B. Petrov, A. Fekecs, C. Sarra-Bournet, R. Arès et D. Morris. Terahertz emitters and detectors made on high-resistivity ingaasp :fe photoconductors. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology* **6**(5), 747–753 (2016). [cf. p. 107, 114]
- [124] N. Chimot, J. Mangeney, L. Joulaud, P. Crozat, H. Bernas, K. Blary et J. F. Lampin. Terahertz radiation from heavy-ion-irradiated in0.53ga0.47as photoconductive antenna excited at 1.55m. *Appl. Phys. Lett.* **87**(19), 193510 (2005). [cf. p. 108, 114, 121, 128]
- [125] H. Kuenzel, J. Boettcher, K. Biermann, H. J. Hensel, H. Roehle et B. Sartorius. Low temperature mbe-grown in(ga,al)as/inp structures for 1.55 m thz photoconductive antenna applications. Dans *2008 20th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, 1–4, (2008). [cf. p. 108]
- [126] Roman J.B. Dietz, Björn Globisch, Helmut Roehle, Dennis Stanze, Thorsten Göbel et Martin Schell. Influence and adjustment of carrier lifetimes in ingaas/inalas photoconductive pulsed terahertz detectors : 6 thz bandwidth and 90db dynamic range. *Opt. Express* **22**(16), 19411–19422 (2014). [cf. p. 108, 114]
- [127] André Fekecs, Maxime Bernier, Denis Morris, Martin Chicoine, François Schiettekatte, Paul Charette et Richard Arès. Fabrication of high resistivity cold-implanted ingaasp photoconductors for efficient pulsed terahertz devices. *Opt. Mater. Express* **1**(7), 1165–1177 (2011). [cf. p. 109, 114, 115, 116]

- [128] S. Gupta, M. Y. Frankel, J. A. Valdmanis, J. F. Whitaker, G. A. Mourou, F. W. Smith et A. R. Calawa. Subpicosecond carrier lifetime in gaas grown by molecular beam epitaxy at low temperatures. *Appl. Phys. Lett.* **59**(25), 3276–3278 (1991). [cf. p. 114, 128]
- [129] Masahiko Tani, Shuji Matsuura, Kiyomi Sakai et Shin ichi Nakashima. Emission characteristics of photoconductive antennas based on low-temperature-grown gaas and semi-insulating gaas. *Appl. Opt.* **36**(30), 7853–7859 (1997). [cf. p. 114]
- [130] I. Kostakis, D. Saeedkia et M. Missous. Terahertz generation and detection using low temperature grown ingaas-inalas photoconductive antennas at 1.55  $\mu\text{m}$  pulse excitation. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology* **2**(6), 617–622 (2012). [cf. p. 114]
- [131] Stephen E. Ralph, Yue Chen, Jerry Woodall et Dave McInturff. Subpicosecond photoconductivity of  $\text{in}_{0.53}\text{ga}_{0.47}\text{as}$  : Intervalley scattering rates observed via thz spectroscopy. *Phys. Rev. B* **54**, 5568–5573 (1996). [cf. p. 114]
- [132] L. Joulaud, J. Mangeney, J.-M. Lourtioz, P. Crozat et G. Patriarche. Thermal stability of ion-irradiated ingaas with (sub-) picosecond carrier lifetime. *Appl. Phys. Lett.* **82**(6), 856–858 (2003). [cf. p. 114, 122]
- [133] André Fekecs, Martin Chicoine, Bouraoui Ilahi, Anthony J. SpringThorpe, François Schiettekatte, Denis Morris, Paul G. Charette et Richard Arès. Critical process temperatures for resistive ingaasp/inp heterostructures heavily implanted by fe or ga ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **359**, 99 – 106 (2015). [cf. p. 114, 116, 117]
- [134] André Fekecs, Andreas Korinek, Martin Chicoine, Bouraoui Ilahi, François Schiettekatte, Denis Morris et Richard Arès. Microstructural evolution of a recrystallized fe-implanted ingaasp/inp heterostructure. *physica status solidi (a)* **212**(9), 1888–1896 (2015). [cf. p. 114, 115, 116, 117, 118, 127, 130, 131]
- [135] L. Fekete, P. Kužel, H. Němec, F. Kadlec, A. Dejneka, J. Stuchlík et A. Fejfar. Ultrafast carrier dynamics in microcrystalline silicon probed by time-resolved terahertz spectroscopy. *Phys. Rev. B* **79**, 115306 (2009). [cf. p. 115]
- [136] Koichi Shimakawa, Tomas Wagner, Miloslav Frumar, Filip Kadlec, Christelle Kadlec et Safa Kasap. Terahertz and direct current losses and the origin of non-drude terahertz conductivity in the crystalline states of phase change materials. *J. Appl. Phys.* **114**(23), 233105 (2013). [cf. p. 115]
- [137] Q. Wu et X.-C. Zhang. Ultrafast electro-optic field sensors. *Appl. Phys. Lett.* **68**(12), 1604–1606 (1996). [cf. p. 116]
- [138] Debojyoti Nath, Fouran Singh et Ratan Das. X-ray diffraction analysis by williamson-hall, halder-wagner and size-strain plot methods of cdse

- nanoparticles- a comparative study. *Materials Chemistry and Physics* **239**, 122021 (2020). [cf. p. 118]
- [139] A Zamkovskaya, E Maksimova et I Nauhatsky. Size-strain line-broadening analysis of the calcite-type borates  $ABO_3$  ( $a=fe, in, ga$ ). *Journal of Physics: Conference Series* **1135**, 012020 (2018). [cf. p. 118]
- [140] Pierre M. Kibasomba, Simon Dhlamini, Malik Maaza, Chuan-Pu Liu, Mohamed M. Rashad, Diaa A. Rayan et Bonex W. Mwakikunga. Strain and grain size of  $tio_2$  nanoparticles from tem, raman spectroscopy and xrd : The revisiting of the williamson-hall plot method. *Results in Physics* **9**, 628–635 (2018). [cf. p. 118]
- [141] Casper Larsen. *Early-time Deconvolution of Detector Response in Time-Resolved THz Time-Domain Spectroscopy*. Mémoire de Maîtrise, Technical University of Denmark, Department of Photonics Engineering, (2010). [cf. p. 144, 145]